ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 JUIN 1906,

PRÉSIDENCE DE M. H. POINCARÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MM. **J. Janssen** et **H. Becquerel** sont désignés pour représenter l'Académie aux fêtes du quatrième Centenaire de l'Université d'Aberdeen, qui commenceront le 25 septembre 1906.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la formation des combinaisons endothermiques aux temperatures élevées;* par M. **Berthelot**.

1. C'est une vérité regardée jusqu'ici comme fondamentale en Chimie que les combinaisons chimiques susceptibles d'être produites directement, le sont en général avec dégagement de chaleur (combinaisons exothermiques); tandis que sous l'influence d'une élévation progressive de température elles finissent par atteindre un point déterminé où toute combinaison (exothermique et endothermique) se décompose : tantôt d'une façon totale et sans retour, lente ou subite; tantôt par degrés, à mesure que la température s'élève davantage, mais avec réversibilité (dissociation), si la température vient ensuite à s'abaisser.

2. Cependant, dans ces dernières années, on a cru pouvoir conclure de certaines formules de Thermodynamique, extrapolées beaucoup au delà des limites où elles avaient été vérifiées par l'expérience, que les combinaisons chimiques formées avec absorption de chaleur et par voie indirecte aux températures ordinaires, c'est-à-dire endothermiques, devraient « se produire sous la seule influence des très hautes températures, et devenir

de plus en plus stables, tout en demeurant endothermiques, à mesure que ces températures sont plus élevées ».

3. Cette hypothèse revient à admettre qu'il existerait deux ordres opposés et inverses de stabilité en Chimie. Pour l'appuyer, on a publié diverses observations relatives aux combinaisons formées, en réalité ou en apparence, aux hautes températures, et que l'on a supposées, souvent sans preuve, posséder à ce moment le même caractère endothermique qui les caractérise à froid.

Quelle que soit l'opinion que l'on puisse avoir sur l'hypothèse, il est indispensable d'examiner de plus près les faits allégués à son appui, et de rechercher si ces faits, loin d'être inconciliables avec les notions courantes de la Thermochimie, ne sont pas au contraire conformes à ces notions; et cela, sans sortir des lois et des explications présentées de la façon la plus explicite depuis quarante ans comme déduites de l'étude des conditions de la formation indirecte, constatée à basse température, des combinaisons endothermiques.

4. Une première distinction essentielle doit être faite d'abord : celle des combinaisons actuellement endothermiques, c'est-à-dire *décomposables* avec dégagement de chaleur en régénérant leurs éléments, tels qu'ils existent à la température ordinaire; mais qui sont au contraire *formées* avec dégagement de chaleur, c'est-à-dire exothermiques, lorsqu'elles se produisent à haute température.

Cette différence entre le signe des formations, suivant la température, peut résulter, comme je l'ai prouvé, de l'intervention des quantités de chaleur mises en jeu : soit dans les changements purement physiques, tels que fusion, volatilisation, variation des chaleurs spécifiques des composants et des composés;

Soit dans les changements chimiques et spécialement au cours des condensations moléculaires (polymérisations) et phénomènes inverses.

5. Tel est notamment le cas de l'acétylène, l'exemple le plus éclatant d'un gaz dont la décomposition est exothermique aux basses températures, où il régénère du carbone solide et polymérisé; tandis que sa synthèse directe s'effectue au moyen du carbone gazeux et dépolymérisé, vers 3000°, condition susceptible de rendre la combinaison exothermique à haute température; toutes réserves faites en outre sur le rôle spécial que pourraient jouer les énergies électriques concourant à son accomplissement.

En somme les propriétés de ce genre de composés, loin d'être en contradiction avec les lois thermochimiques ordinaires de la combinaison, en

fournissent au contraire des vérifications remarquables. Aussi n'est-ce pas sur ces composés qu'ont porté les observations invoquées aujourd'hui à l'appui de la nouvelle hypothèse. En réalité les exemples cités ne concernent que trois ou quatre corps, savoir l'eau oxygénée, l'ozone et deux oxydes de l'azote.

6. Commençons par l'eau oxygénée : sa production aurait été observée dans certaines conditions, en faible proportion d'ailleurs, pendant la combustion de l'oxygène, de l'hydrogène et de divers composés carbonés. Sans discuter de plus près ces conditions, encore controversées, il convient d'écarter immédiatement l'exemple de la formation de l'eau oxygénée à partir de ses éléments comme peu concluant.

En effet, l'eau oxygénée est formée en principe par les éléments

$$H^2 + O^2 = H^2O^2$$

avec un dégagement de chaleur notable positif :

$$+ 47^{Cal},3$$

sous forme liquide; sous forme gazeuse ce chiffre serait voisin de $+ 37^{Cal}$, d'après les analogies.

C'est seulement en supposant la formation de l'eau oxygénée, à partir de l'eau ordinaire,

$$H^2O + O = H^2O^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -21^{Cal},7$$

qu'elle deviendrait endothermique. Or, je ne sache pas que l'eau oxygénée ait jamais été formée simplement à haute température et sans l'intervention d'énergies étrangères, électriques, ou chimiques simultanées, par l'action directe de l'eau ordinaire et de l'oxygène.

En réalité, dans les combustions, l'eau oxygénée (bioxyde d'hydrogène) n'apparaît que comme produit accessoire à une formation principale d'eau (protoxyde d'hydrogène) : ce qui rentre dans l'ordre des phénomènes courants de la Chimie.

En effet, lors de la combinaison directe et rapide de deux éléments, accomplie sans précautions spéciales et sous la pression ordinaire, on observe presque toujours la formation simultanée de plusieurs des combinaisons binaires possibles et connues. Ainsi, dans la combustion du carbone par l'oxygène, même employé en excès, cette combustion étant

accomplie sous la pression ordinaire, on observe à la fois : de l'acide carbonique, formé avec dégagement de $+94^{Cal},3$ [1],

$$C + O^2 = CO^2$$

et de l'oxyde de carbone, formé avec dégagement de $+26^{Cal},1$:

$$C + O = CO.$$

Dans la combustion directe du soufre ordinaire, enflammé à l'air libre, on observe à la fois le gaz sulfureux prépondérant

$S + O^2 = SO^2$ .... $+69^{Cal},3$

l'anhydride sulfurique en dose notable,

$S + O^3 = SO^3$ gaz .... $+91^{Cal},9$

et même, dans certaines conditions, l'anhydride persulfurique

$$S^2O^7$$

dont la formation a lieu avec un dégagement de chaleur moindre que l'acide sulfurique. Ces relations sont, on le voit, comparables à celle de l'eau oxygénée à l'égard du protoxyde d'hydrogène.

De même, le phosphore brûle en fournissant plusieurs oxydes simultanément; de même le fer et un grand nombre de métaux, etc. C'est donc là un phénomène très général.

7. Examinons maintenant la formation de l'ozone et celle des oxydes de l'azote, en nous attachant aux conditions où elles ont été constatées, au double point de vue physique et chimique.

La méthode employée pour faire ces constatations mérite d'abord attention : c'est d'ordinaire celle du refroidissement brusque provoqué, par exemple, au contact du *tube chaud et froid*, employé autrefois par H. Sainte-Claire Deville pour démontrer certaines dissociations.

Une certaine masse gazeuse, formée par un corps composé, étant portée à la température la plus haute possible, on y place un tube métallique au sein duquel circule un courant d'eau froide, et l'on aspire à l'intérieur de ce tube, par très petites fractions, le gaz qui l'entoure; ou bien on détermine, à la surface extérieure du tube froid, la condensation des produits

---

(1) Carbone diamant.

liquides ou solides de la réaction. Dans tous les cas, le refroidissement brusque a pour objet de faire passer ces produits en un temps aussi court que possible, depuis la haute température atteinte par la masse gazeuse jusqu'à la basse température du liquide circulant au sein du tube.

Dans ces derniers temps on a imaginé de produire un refroidissement plus brusque encore et plus profond, en faisant arriver les gaz incandescents au contact même de l'air liquide.

C'est par ces méthodes que l'on a constaté la formation de l'ozone, et celle (déjà connue) des oxydes de l'azote, dans les gaz échauffés et spécialement au cours des combustions vives.

8. Avant de discuter les conditions chimiques complexes où se produisent ces formations, spécialement dans les combustions, examinons d'abord la signification thermodynamique véritable du phénomène, signification qui ne paraît pas être suffisamment définie pour justifier la préexistence supposée aux hautes températures des produits observés après refroidissement. J'ai déjà insisté sur ce point: mais, plusieurs observateurs ne paraissant pas avoir compris la gravité des objections de principe que comporte la méthode, il est opportun d'y revenir.

Pour obtenir des résultats concluants, il faudrait, je le répète, prendre une masse gazeuse limitée, homogène, maintenue à une température constante et uniforme dans toutes ses parties, puis la porter brusquement *dans son ensemble* à la basse température, à laquelle on se propose de constater l'existence des combinaisons supposées préexistantes à une haute température.

L'expérience n'a rien de chimérique, attendu qu'il s'agit précisément des composés que l'on constate exister, ou subsister, dans les couches refroidies d'une faible portion de cette masse; tandis que les autres portions, à mesure qu'elles sont plus éloignées du tube froid, continuent à présenter toutes les températures intermédiaires depuis les plus élevées. Les seules expériences approchant de cette condition d'homogénéité et d'uniformité de la masse entière mise en réaction sont, je crois, celles que j'ai exécutées sur des volumes gazeux limités, renfermés dans des tubes scellés en quartz, maintenus pendant quelque temps à une température constante et uniforme de 1300°, puis portés subitement en un dixième de seconde de la température de 1300° à une température voisine de zéro [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, t. VI, p. 177 et suivantes.

Or, dans ces conditions, je n'ai observé ni la transformation de l'oxygène en ozone, ni la formation des oxydes de l'azote, etc.

Quant à la méthode du tube chaud et froid, telle qu'elle a été pratiquée jusqu'ici, tout ce qu'elle permet de constater, c'est un certain état des gaz et autres matières recueillies à la plus basse température existant dans une masse gazeuse considérable, qui n'est ni homogène, ni maintenue à une température constante et uniforme, ni en équilibre de température dans toutes ses parties, pendant la durée de l'expérience. Loin de là, elle est constituée par un mélange tourbillonnant de gaz, offrant d'une façon continue et dans ses différentes régions toutes les températures comprises depuis la plus élevée jusqu'à la plus basse.

Ce n'est pas tout d'ailleurs : non seulement il se développe au sein de cette masse des variations d'état mécanique de toute nature; mais il s'y produit en particulier des phénomènes électriques, tels que ceux qui ont été signalés dans l'ionisation des flammes, ou bien encore, tels que ceux qui caractérisent l'effluve, phénomènes susceptibles de modifier l'état physique et chimique d'une portion des systèmes mis en expérience.

Les phénomènes électriques de cet ordre, en particulier, sont susceptibles de provoquer à froid la formation de l'ozone au contact même de la paroi froide, et non dans la partie portée à la température la plus élevée.

On conçoit d'ailleurs que l'intensité des effets soit, jusqu'à un certain point, proportionnelle à la chute de température entre les régions extrêmes.

Ajoutons en passant que l'emploi des objets en platine, palladium ou iridium (tubes, lames, fils), dans des recherches de ce genre ne saurait guère conduire à des résultats incontestables, à cause des affinités toutes spéciales que ces métaux possèdent à haute température pour l'oxygène et les autres gaz et de leurs transformations isomériques multiples et mal connues.

9. Les réactions chimiques constatées dans les combustions comportent d'ailleurs d'autres interprétations, alors même que les produits préexisteraient dans les régions chaudes. En effet, au cours de la formation de ces produits secondaires complexes, il se développe des composés primaires principaux, qui sont précisément ceux qui engendrent la chaleur et les hautes températures : tels que l'eau, dans le cas de l'hydrogène; l'acide carbonique, dans le cas du carbone et de l'oxyde de carbone; l'eau et l'acide carbonique, dans le cas des carbures d'hydrogène, etc. Or, comme on le

constate dans une multitude de réactions, accomplies soit à froid, soit à chaud, sur les corps libres, ou sur les corps dissous, à côté des composés fondamentaux, générateurs de l'énergie qui se manifeste sous forme de chaleur, on observe qu'une portion de l'énergie chimique ainsi mise en jeu concourt à former diverses combinaisons secondaires et corps accessoires et simultanés, souvent endothermiques, corps produits par voie d'entraînement. Ce sont alors les combinaisons primaires qui fournissent l'énergie spéciale nécessaire, soit comme déterminante d'une autre combinaison exothermique, soit comme auxiliaire d'une combinaison endothermique secondaire. L'intervention dans les combustions de ces mécanismes chimiques n'a rien d'exceptionnel ni d'anormal : ils sont, je le répète, du même ordre que ceux qui interviennent dans la formation, à la température ordinaire, d'une multitude de combinaisons endothermiques.

10. Soit en particulier la formation de l'ozone, c'est-à-dire la modification isomérique de l'oxygène, observée dans les flammes.

Une semblable modification isomérique au moment de l'acte de la combinaison n'a rien d'exceptionnel; elle est du même ordre que celles constatées dans les combustions du carbone et du soufre, et même dans les oxydations de plusieurs métaux. On sait en effet qu'au moment de sa combustion une portion du soufre prend un état isomérique spécial, lequel est représenté, après refroidissement de la partie non brûlée, par le soufre insoluble dans le sulfure de carbone : état que le contact du soufre avec le gaz sulfureux suffit d'ailleurs à produire expérimentalement, d'après mes observations. De même j'ai constaté que le carbone amorphe brûlé à la pointe d'un jet de flamme fournit du graphite. La combustion du diamant lui-même par l'oxygène pur produit simultanément un peu de carbone amorphe, comme je l'ai observé après Lavoisier.

La modification isomérique d'un élément au moment de sa combinaison n'est donc pas un fait anormal. Le changement d'un peu d'oxygène en ozone l'est d'autant moins que les énergies électriques interviennent dans un gaz en combustion, comme le prouve l'ionisation bien connue des flammes. Or ce sont précisément les énergies électriques qui produisent l'ozone dans l'effluve, et même dans l'arc et dans l'étincelle. Cette production d'ozone n'est donc pas attribuable au simple échauffement de l'oxygène à de très hautes températures, puisque dans les conditions observées concourent à la fois des énergies chimiques simultanées, capables à elles seules de former l'ozone par entraînement, et des énergies électriques ca-

pables d'ioniser les flammes : ce concours de diverses énergies se manifestant tant dans les régions chaudes que dans les régions refroidies.

11. Examinons enfin la formation des oxydes de l'azote dans les combustions (hydrogène, carbone, soufre).

Elle s'explique de la façon la plus nette par les mêmes considérations qui viennent d'être développées. En aucun cas, la combinaison directe de l'oxygène et de l'azote purs et isolés n'a pu être observée par l'action de la chaleur seule.

Dans les cas connus où elle a été constatée, elle se produit : ou bien par le concours des énergies électriques (étincelle, effluve) — phénomènes d'un ordre différent de ceux que provoque la chaleur seule; — ou bien par le concours des énergies chimiques simultanées, telles que celles qui interviennent dans les combinaisons directes formées par combustion.

Aussi la combustion de l'hydrogène fournit surabondamment l'énergie consommée dans l'association de l'azote et de l'oxygène en faibles doses. Elle y concourt même directement dans une certaine mesure, en formant l'acide azotique hydraté, que l'on recueille à froid au sein de l'eau condensée, lequel est produit avec dégagement de chaleur depuis les éléments.

La formation des oxydes de l'azote pendant la combustion du carbone serait purement endothermique, s'il n'y avait d'autre énergie présente que celle de la chaleur. Mais nous avons ici l'énergie énorme mise en jeu par la formation du gaz carbonique, énergie dont une fraction, minime d'ailleurs, est consommée pour la combinaison simultanée d'une partie de l'azote et de l'oxygène.

En outre, dans ces conditions, comme plus haut, les énergies électriques sont présentes au sein de la flamme et, dès lors, leurs effets manifestables au sein des régions refroidies.

En résumé, aucune observation exacte ne peut être mise en avant pour établir, en principe ou en fait, que les très hautes températures soient susceptibles de donner lieu à un renversement des affinités chimiques, en provoquant la formation directe des combinaisons endothermiques par simple échauffement; c'est-à-dire sans le concours simultané des énergies électriques ou chimiques.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème généralisé de Dirichlet et l'équation de M. Fredholm.* Note de M. **Émile Picard**.

1. J'ai depuis longtemps ([1]) fait l'étude du problème généralisé de Dirichlet pour les équations linéaires du type elliptique

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+a\frac{\partial u}{\partial x}+b\frac{\partial u}{\partial y}+cu=f,$$

où a, b, c, f sont des fonctions de x et y. Récemment, M. Hilbert et ses élèves ont rattaché ce problème à l'équation fonctionnelle de Fredholm. Ils partent, à cet effet, d'une certaine solution de l'équation différentielle devenant infinie en un point. Je voudrais montrer que la question peut aussi être traitée, sans introduire d'autre fonction que la fonction classique de Green pour le contour donné.

2. Posons-nous, pour préciser, la question de trouver l'intégrale de l'équation (1), continue ainsi que ses dérivées partielles des deux premiers ordres dans un contour C et s'annulant sur C. Pour éviter quelques difficultés accessoires, je supposerai que C est régulièrement analytique.

Désignons par $G(\xi, \eta; x, y)$ la fonction de Green, relative au contour C, c'est-à-dire la fonction harmonique en (ξ, η) s'annulant sur le bord et devenant infinie au point (x, y) comme $\log\frac{1}{r}$ (r étant la distance des deux points). En supposant l'existence de la solution, on déduit de (1)

$$(\alpha) \quad \left\{ \begin{aligned} & u(x,y)-\frac{1}{2\pi}\int\int\left[a(\xi,\eta)\frac{\partial u}{\partial \xi}+b(\xi,\eta)\frac{\partial u}{\partial \eta}+c(\xi,\eta)u\right] \\ & \qquad\qquad \times G(\xi,\eta;x,y)\,d\xi\,d\eta=\psi(x,y), \end{aligned} \right.$$

où l'on pose

$$\psi(x,y)=-\frac{1}{2\pi}\int\int f(\xi,\eta)G(\xi,\eta;x,y)\,d\xi\,d\eta.$$

L'équation (α) n'est pas une équation de Fredholm, mais on peut facilement, au moyen d'intégrations par parties, passer de l'équation (α) à

([1]) On trouvera une bibliographie de la question dans le dernier travail que j'ai publié sur ce sujet (*Acta mathematica*, t. XXV).

l'équation

$$(\beta)\qquad u(x,y)+\frac{1}{2\pi}\int\!\!\int\left[\frac{\partial(aG)}{\partial\xi}+\frac{\partial(bG)}{\partial\eta}-cG\right]u(\xi,\eta)\,d\xi\,d\eta=\psi(x,y),$$

où l'intégrale double a un sens et qui rentre dans le type de l'équation de Fredholm.

Si nous ne sommes pas dans un cas *singulier* relatif à cette équation, nous pourrons obtenir la solution unique répondant à (β). Mais une question se présente ici qui demande quelque attention. Pourra-t-on de l'équation (β) remonter à l'équation (α), puis de celle-ci à l'équation différentielle (1)?

On voit facilement que la chose sera possible, si la fonction $u(x, y)$ tirée de (β) a des dérivées partielles du premier ordre restant finies dans C et sur C et si elle a à l'intérieur de C des dérivées partielles du second ordre. Il faut donc établir que la fonction $u(x, y)$ tirée de l'équation fonctionnelle (β) jouit de ces propriétés. Il en est bien ainsi, si les coefficients de (1) admettent des dérivées jusqu'au second ordre. On peut le montrer, en substituant à l'équation (β) une autre équation fonctionnelle qui en est la conséquence. Posons

$$f(x,y;\xi,\eta)=\frac{1}{2\pi}\left[\frac{\partial(aG)}{\partial\xi}+\frac{\partial(bG)}{\partial\eta}-cG\right],$$

et ensuite

$$f_1(x,y;s,\sigma)=\int\!\!\int f(x,y;u,v)\,f(u,v;s,\sigma)\,du\,dv.$$

Notre fonction $u(x, y)$ satisfera à l'équation

$$(\gamma)\qquad \left\{\begin{aligned} &u(x,y)-\int\!\!\int f_1(x,y;s,\sigma)\,u(s,\sigma)\,ds\,d\sigma\\ &\quad=\psi(x,y)-\int\!\!\int f(x,y;s,\sigma)\,\psi(s,\sigma)\,ds\,d\sigma.\end{aligned}\right.$$

C'est de l'équation (γ) que nous déduisons les propriétés indiquées relatives aux dérivées premières et secondes de u, nous permettant de remonter de l'équation fonctionnelle (β) à l'équation aux dérivées partielles (1). Le problème proposé est donc résolu, si nous ne nous trouvons pas dans un cas *singulier* pour l'équation (β).

3. De ce qui précède, on peut conclure que, *en général*, il existe pour l'équation (1) (un contour C étant donné) *une intégrale et une seule*,

continue ainsi que ses dérivées partielles des deux premiers ordres à l'intérieur de C et s'annulant sur ce contour.

Le mot *en général* sera complètement précisé si, au lieu de (1), on envisage l'équation où figure un paramètre arbitraire k :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + k\left(a\frac{\partial u}{\partial x} + b\frac{\partial u}{\partial y} + cu\right) = f. \tag{2}$$

De ce qui précède, il résulte qu'il peut y avoir des valeurs singulières de k, avec lesquelles le théorème précédent n'est pas exact pour l'équation (2). *Ces valeurs sont les racines d'une fonction entière.* Le cas singulier relatif à l'équation (1) est manifestement le cas où $k = 1$ serait une des valeurs singulières de l'équation (2).

4. Un cas particulier des plus intéressants est celui de l'équation

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + kcu = f,$$

où $c(x, y)$ est positif dans la région considérée. On sait que cette équation a fait l'objet des recherches de M. H. Weber, puis de M. Schwarz et de M. Poincaré. En particulier, M. Poincaré a établi que toute intégrale continue de cette équation prenant des valeurs données sur un contour était une fonction méromorphe de k ayant des pôles simples en nombre infini (d'ailleurs correspondant à des valeurs positives de k). Ce beau résultat est aujourd'hui intuitif, si l'on rattache l'équation précédente à l'équation fonctionnelle

$$u(x, y) - \frac{k}{2\pi}\iint c(\xi, \eta)\, u(\xi, \eta)\, G(\xi, \eta; x, y)\, d\xi\, d\eta = \psi(x, y).$$

La démonstration de l'existence d'un nombre infini de pôles k_1, k_2, ..., k_m, ..., est d'ailleurs immédiate, quand on est assuré à l'avance que u, regardée comme fonction de k, ne peut avoir que des pôles simples. On peut suivre la même marche que j'ai suivie, pour le cas d'une seule variable, dans le Tome III de mon *Traité d'Analyse* (p. 125). Aux différents pôles k_i correspondent des intégrales de l'équation

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + k_i cu = 0$$

s'annulant sur le bord (et non nulles identiquement). J'ai montré autrefois, à ce sujet, qu'à la première valeur singulière k_1 ne correspondait qu'*une seule* intégrale de cette nature (à un facteur constant près). On sait

qu'il n'en est pas nécessairement de même pour les autres valeurs singulières (¹).

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la radioactivité des gaz qui proviennent de l'eau des sources thermales*. Note de MM. **P. Curie** et **A. Laborde**, communiquée par M. Lippmann.

Dans une publication antérieure (²), nous avions indiqué quelques sources naturelles d'où se dégageaient spontanément des gaz radioactifs; et nous avions classé ces sources d'après leur radioactivité qui avait été déterminée quantitativement.

Nous avons étudié de nouvelles sources thermales, et, pour quelques-unes de celles dont les gaz dégagés spontanément se sont montrés le plus radioactifs, nous avons recherché la radioactivité de l'eau recueillie au griffon de la source.

La radioactivité des gaz a été déterminée par la méthode de mesure électrique décrite antérieurement (³).

Pour extraire des eaux l'émanation radioactive qu'elles renfermaient en dissolution, nous avons fait bouillir ces eaux dans un ballon de 5^l muni d'un réfrigérant ascendant, de telle façon que les gaz chassés par ébullition pussent être recueillis sur le mercure; quand l'eau étudiée était fortement chargée d'acide carbonique, nous empêchions ce gaz de se dégager en plaçant de la potasse dans le ballon.

Nous avons laissé bouillir ainsi les eaux pendant 1 heure environ, et, à plusieurs reprises au cours d'une opération, nous avons fait passer dans le ballon un courant d'air non radioactif qui avait pour but d'entraîner par barbotage les dernières traces d'émanation qui pouvaient subsister dans le liquide ou dans l'espace libre des tubes de dégagement. Les gaz ainsi recueillis ont été introduits dans un condensateur cylindrique à anneau de garde et leur radioactivité a été mesurée par la méthode du quartz piézoélectrique.

(¹) J'avais déjà mentionné, dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, 9 avril 1906), diverses applications à la Physique mathématique de l'équation fonctionnelle de M. Fredholm. J'ai eu l'occasion cette année dans mon Cours d'en indiquer encore d'autres; je les développerai ailleurs.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1150.

(³) *Loco citato*.

Nous avons pu dresser ainsi un Tableau dans lequel figurent les résultats des anciennes et des nouvelles déterminations. Comme précédemment, nous avons indiqué dans ce Tableau les valeurs du courant ($i.10^3$ en unités électrostatiques) que l'on obtient dans un condensateur cylindrique déterminé 4 jours après que le gaz étudié a été recueilli à la source ; nous avons également fait figurer dans ce Tableau des nombres qui définissent la quantité d'émanation contenue dans les gaz ou dans les eaux étudiés : cette quantité d'émanation est facile à connaître quand le condensateur cylindrique utilisé a été étalonné une fois pour toutes avec de l'émanation du radium [1].

Cet étalonnage a été effectué récemment dans de très bonnes conditions par Mme Curie, au cours d'un travail qui n'est pas encore publié : les résultats obtenus par Mme Curie nous ont conduits à modifier les nombres fournis à ce sujet dans notre première communication, car ces nombres avaient été déterminés à la suite d'expériences faites avec des solutions de bromure de radium dont le titrage était, à notre insu, entaché d'erreur.

D'après Mme Curie, 1^g de bromure de radium pur dégage en 1 heure une quantité d'émanation capable de provoquer, dans un condensateur cylindrique de 450^{cm^3} (longueur du condensateur : $12^{cm},65$; diamètre du cylyndre extérieur : $6^{cm}8$; diamètre de la tige intérieure : $0^{cm},28$), un courant de saturation maximum (3 heures après l'introduction de l'émanation dans le condensateur) de $1,21.10^4$ unités électrostatiques. Ces mesures ont été faites à 15° C. et à la pression atmosphérique normale.

A l'aide de ces données, nous avons pn calculer que, dans nos appareils, un courant de saturation de 1 unité électrostatique est produit par la quantité d'émanation que dégage 1^{mg} de bromure de radium pur en 4,95 minutes, ce courant étant mesuré qnand l'émanation a atteint son état d'équilibre de régime avec la radioactivité induite qu'elle crée.

Dans le Tableau ci-après nous avons fait figurer :

A la colonne 1 : la date de l'extraction (mois et année);

A la colonne 2 : le courant de saturation $i.10^3$ produit par 450^{cm^3} de gaz dans un condensateur cylindrique de 450^{cm^3}, 4 jours après l'extraction, à 15° C. et à la pression atmosphérique normale;

A la colonne 3 : le nombre (n) de minutes pendant lequel il faudrait laisser séjourner 1^{mg} de bromure de radium pur dans 10^l d'air pour obtenir le même courant dans notre appareil qu'avec les gaz étudiés;

---

(1) *Loco citato.*

A la colonne 4 : le courant $i_1 \times 10^3$ produit dans notre appareil par l'émanation extraite de 10^l d'eau âgée de 4 jours;

A la colonne 5 : la quantité d'émanation présente dans 10^l d'eau âgée de 4 jours, cette quantité d'émanation étant exprimée comme dans le cas de la colonne 3 par le temps (n_1) pendant lequel 1^{mg} de bromure de radium pur produirait cette émanation.

Nom de la source.	1. Date de l'extraction.	2. Gaz. $i.10^3$.	3. Gaz. n.	4. Eaux. $i_1.10^3$.	5. Eaux. n_1.
Badgastein (Autriche) : source Grabenbäcker	4-04	360	39,6	»	»
Plombières (Vosges). Source Vauquelin	1-04	47	5,17	»	»
» »	3-05	52	5,72	44,6	0,22
Plombières (Vosges). Trou des Capucins	3-04	21	2,31	»	»
» »	8-05	»	»	94,5	0,46
Plombières (Vosges). Source nº 3	1-04	29	3,19	»	»
» nº 5	1-04	28	3,08	»	»
Caldellas (Portugal)	4-05	17	1,82	»	»
Bains-les-Bains (Vosges)	3-04	16	1,76	»	»
Aix-les-Bains (Savoie) : source d'Alun [1]	2-05	16	1,76	56	0,27
Aix-les-Bains (Savoie) : source d'Alun	8-05	13	1,43	31,7	0,15
Dax (Landes). Source du Trou-des-Pauvres	11-04	13,3	1,46	»	»
Dax (Landes). Source la Néhe	11-04	2,6	0,28	»	»
Ax (Ariège) : source Vignerie	10-05	10,6	1,16	»	»
Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées)	10-05	10,6	1,16	»	»
Bourbon-Lancy (Saône-et-Loire) : source Le Lymbe	1-05	9,3	1,03	20,12	0,099
Maizières (Saône-et-Loire)	12-04	6,78	0,74	»	»
Luxeuil (Haute-Saône). Bain des Dames	2-04	5,70	0,62	»	»
Luxeuil (Haute-Saône). Grand Bain	2-04	2,3	0,25	»	»
Néris (Allier)	3-04	4,2	0,46	»	»
Bagnoles-de-l'Orne	2-04	3,3	0,36	»	»
Salins-Moutiers (Savoie)	1-04	3	0,33	»	»
Contrexéville (Vosges) : source du Pavillon	2-05	»	»	10	0,049
La Roche Posay (Vienne)	3-05	»	»	10	0,049

[1] La radioactivité des sources d'Aix-les-Bains a été observée pour la première fois par M. G.-A. Blanc (*Phil. Mag.*, janvier 1905).

Cauterets (Hautes-Pyrénées) : sources César, des Œufs, Le Bois, La Raillère; Eaux-Chaudes (Basses-Pyrénées); Eaux-Bonnes (Basses-Pyrénées); Mont-Dore (Puy-de-Dôme) : sources Bardon, Madeleine; Lamalou (Hérault); Royat (Puy-de-Dôme); Ogeu (Puy-de-Dôme); Source intermittente (Allier); Larderello (Italie) = *gaz dont la radioactivité correspond à* $i.10^3 < 3$.

Alet (Aude); Châtel-Guyon (Puy-de-Dôme); Montbrun-les-Bains; Pougues Saint-Léger (Nièvre); Vichy (Allier) : sources Boussange, Célestins, Lucas, Hôpital, Grande Grille, Chomel; Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure); Saint-Honoré-les-Bains (Nièvre); Spa (Belgique) = *gaz dont la radioactivité correspond à* $i.10^3 < 1$.

Vichy (Allier) : sources Chomel, Grande Grille; Vittel (Vosges); Évian (Haute-Savoie) : source Cachat = *eaux dont la radioactivité correspond à* $i_1.10^3 < 3$.

Les nombres qui figurent aux colonnes 4 et 5 se rapportent tous à des eaux qui contiennent de l'émanation du radium au moment de leur extraction, mais qui ne contiennent pas de sel de radium en dissolution; en effet, nous avons constaté qu'après avoir conservé ces eaux en vase clos pendant plus de 1 mois, nous ne pouvions plus en extraire d'émanation radioactive.

Comme nous avons indiqué la radioactivité des gaz et des eaux 4 jours après leur extraction, on peut admettre qu'au griffon de la source elle aurait été deux fois plus forte.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la vapeur d'eau sur les sulfures au rouge. — Production de métaux natifs. — Applications aux phénomènes volcaniques.* Note de M. **Armand Gautier**.

La vapeur d'eau qu'émettent au rouge les roches cristalliniennes profondes (granits, porphyres, diorites, etc.) en attaquant, aussitôt qu'elle devient libre, les matériaux métalliques de ces roches, en particulier leurs silicates ferreux, peroxyde ces composés en dégageant de l'hydrogène accompagné de divers autres gaz : oxyde de carbone, acide carbonique, méthane, azote, etc. [1]. Sans insister davantage sur l'origine de ces gaz, et particulièrement de l'oxyde de carbone, je rappelle qu'en s'oxydant au rouge aux dépens de l'eau, ce dernier donne de l'acide carbonique en vertu d'une réaction d'ailleurs réversible [2].

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 60 et 189.

[2] *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1382. La réversibilité de cette réaction avait été déjà signalée par M. Boudouard (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, p. 484) et par

Cette oxydation des silicates et de l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau m'a fait penser que celle-ci pourrait exercer aussi une action de même nature sur les sulfures métalliques et sur l'hydrogène sulfuré lui-même et donner ainsi naissance aux oxydes, à l'hydrogène sulfuré, à l'acide sulfureux et au soufre lui-même, acide sulfureux et soufre, qui, on le sait, sortent de la plupart de fumerolles volcaniques. C'est ce que l'expérience a vérifié au delà même de mes prévisions.

A. *Action de la vapeur d'eau, au rouge, sur les sulfures de fer.* — S'il s'agit de pyrites, elles se transforment d'abord par la chaleur en protosulfure FeS sur lequel agit la vapeur d'eau.

Dans un précédent travail ([1]), j'ai montré que le sulfure de fer FeS est oxydé par la vapeur d'eau dès le rouge à peine naissant; il se change en oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 tandis que se dégage de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré et un peu de soufre provenant de la dissociation de H^2S par la chaleur. Celui-ci disparaît si l'on chauffe plus fortement, en même temps qu'il se fait de l'acide sulfureux et que l'oxyde de fer se resulfure en partie.

La réaction à température relativement basse est la suivante :

$$3FeS + 4H^2O = Fe^3O^4 + 3H^2S + H^2.$$

Au rouge à peine naissant, les gaz dégagés contenaient :

$$H = 76 \text{ à } 65\,; \qquad H^2S = 22 \text{ à } 32.$$

Telle est l'une des origines de l'hydrogène sulfuré, et, à plus haute température, de l'acide sulfureux et du soufre qui se dégagent à la fois de presque tous les terrains volcaniques. La vapeur d'eau mobilise donc au rouge le soufre du sulfure de fer, et sans doute aussi de tous les sulfures des métaux qui décomposent l'eau.

Nous reviendrons tout à l'heure sur la formation secondaire de l'acide sulfureux que l'hydrogène sulfuré forme en s'oxydant aux dépens de l'eau.

B. *Action de la vapeur d'eau, au rouge, sur les sulfures des métaux qui ne décomposent pas l'eau.* — On a fait agir la vapeur d'eau sur de la galène PbS placée dans des nacelles de biscuit. Tout l'appareil ayant été bien privé d'air, on chauffe au rouge vif, en même temps qu'on lance dans le

---

O. Hahn (*Zeitschrift f. physikal. Chemie,* t. XLII, p. 705; t. XLIV, p. 513, et t. XLVIII, p. 735). J'y reviendrai.

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXXII, p. 189.

tube un courant de vapeur d'eau surchauffée. Le sulfure de plomb se volatilise lentement, dès le rouge naissant, et va former en amont du tube de belles lamelles de cristaux cubiques. *Il ne se dégage sensiblement aucun gaz* sauf une très faible quantité d'acide sulfureux. De la vapeur de soufre distille et se concrète dans les parties froides du tube.

Après refroidissement dans la vapeur d'eau, on trouve dans les nacelles du plomb métallique, mélangé d'un peu de sulfure [1].

Les portions de sulfure volatilisé les plus éloignées du foyer contenaient une très faible proportion de sulfate de plomb.

La réaction de la vapeur d'eau sur la galène peut donc s'exprimer initialement par l'équation :

$$3\,PbS + 2\,H^2O = 3\,Pb + 2\,H^2S + SO^2,$$

mais l'acide sulfureux (dont on a constaté d'ailleurs directement un très léger dégagement durant toute la réaction) décompose l'hydrogène sulfuré, à mesure qu'il se forme [2], suivant la réaction bien connue :

$$2\,H^2S + SO^2 = 2\,H^2O + 3\,S.$$

En définitive, en présence de la vapeur d'eau, le sulfure de plomb semble se dissocier, aux hautes températures en plomb métallique et soufre. Toutefois, grâce à sa volatilité, une partie notable de sulfure de plomb échappe à la réaction.

Quant à la très petite proportion de sulfate de plomb qui se dépose dans les parties les moins chaudes du tube, il provient de l'action secondaire

$$PbS + 2\,SO^2 = PbSO^4 + S,$$

qui explique le transport apparent de ce sulfate. On sait d'ailleurs, depuis

---

(1) $0^g,48$ de ce mélange a donné : $Pb = 0,4715$; $S = 0,0085$; soit 98,2 pour 100 de plomb. Dans cette réaction, il ne tend à se faire de l'oxyde de plomb que si la silice ou les silicates sont présents. On a $PbS + H^2O + SiO^2 = PbSiO^3 + H^2 + S$.

(2) Bunsen dit avec raison (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 268) : « Quoique l'acide sulfureux et le sulfide hydrique ne puissent pas se rencontrer sans se décomposer mutuellement, cependant on les retrouve assez souvent tout près l'un de l'autre dans le même champ de fumerolles ». C'est aussi ce que nous avons observé dans nos expériences, où le moindre changement du volume des deux gaz ou de la vapeur d'eau fait apparaître ou disparaître H^2S et varier SO^2.

longtemps, que le gaz sulfureux donne au rouge, en présence de la vapeur d'eau, un peu de soufre et d'acide sulfurique [1].

La production de cette faible quantité de sulfate de plomb est encore un témoignage de la production passagère de l'acide sulfureux et par conséquent de l'acide sulfhydrique, ou de l'hydrogène et du soufre, dans l'action de la vapeur d'eau sur la galène à la température du rouge.

En somme, cette curieuse réaction nous montre la production d'un métal natif, en partant de son sulfure que la vapeur d'eau semble séparer, au rouge, en ses deux constituants. L'absence complète de tout gaz (sauf un peu d'acide sulfureux et une trace d'hydrogène) ne nous semble cependant pas devoir faire admettre la simple dissociation du sulfure de plomb par la vapeur d'eau, aux températures élevées.

A ce dernier point de vue, aussi bien qu'à celui de la généralisation de la réaction, il était intéressant de se demander comment les choses se passeraient avec d'autres sulfures de métaux ne décomposant pas l'eau. Il importait particulièrement de savoir si la vapeur d'eau chasserait au rouge le soufre des sulfures de cuivre ou d'argent, et mettrait ces métaux en liberté tels qu'ils se rencontrent si souvent dans la nature, à l'état natif.

J'ai donc fait réagir au rouge vif la vapeur d'eau, sur le sulfure cuivreux Cu^2S, le seul qui soit stable à haute température. Il avait été mis dans une nacelle de magnésie, placée elle-même dans un tube de porcelaine de Berlin vernissé sur ses deux faces [2]. Après avoir fait soigneusement le vide dans tout l'appareil, on chauffa le tube au rouge blanc, et l'on y fit passer un courant de vapeur d'eau surchauffée. Contrairement à ce qui se produit avec la galène, on constata bientôt un abondant dégagement de gaz acide sulfureux mélangé d'hydrogène, sans trace d'hydrogène sulfuré. Après refroidissement, la nacelle fut trouvée contenir une matière noire fondue, englobant une masse métallique hérissée de courtes aiguilles de cuivre cristallisé qui venaient pointer à la surface. On put par un broiement ménagé séparer les deux substances. La matière noire se pulvérise aisément, le cuivre métallique et brillant s'aplatit et peut être extrait à la pince. C'est du cuivre rouge brillant cristallisé en feuilles de fougère.

---

(1) *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, de Würtz, t. II, p. 1607. Il semble même se faire dans cette réaction une trace d'oxygène libre, ce qui pourrait expliquer peut-être que, dans certaines conditions, on ait pu trouver un peu d'oxygène dans les fumerolles volcaniques.

(2) Nous nous sommes assuré que nos tubes, spécialement fabriqués, étaient entièrement imperméables, au rouge vif, aux gaz du foyer.

La matière noire donna, pour $1^g,252$: Cu = 1,006; S = 0,259, composition qui répond à la formule du sulfure de cuivre Cu^2S dont nous étions parti : la portion restante avait fondu et restait encore dans la nacelle.

Il s'ensuit que, dans cette réaction, il se fait du cuivre métallique, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène suivant l'équation :

$$Cu^2S + 2H^2O = Cu^2 + SO^2 + 2H^2 \quad (^1).$$

Nous considérons comme certain, étant données les grandes analogies de l'argent et du cuivre, que l'argyrose Ag^2S et les autres sulfures d'argent donnent naissance, en présence de la vapeur d'eau au rouge, à de l'argent métallique en vertu de la même réaction. On sait d'ailleurs qu'on trouve souvent l'argent à l'état natif accompagnant son sulfure, et, dans bien des cas, il est même associé au cuivre natif, ces deux métaux s'étant produits simultanément, sans aucun doute, par l'action de la vapeur d'eau au rouge sur le mélange de leurs sulfures.

C. *Action de la vapeur d'eau sur l'hydrogène sulfuré.* — Généralisant ces recherches, il nous a paru intéressant d'examiner l'action que la vapeur d'eau peut exercer à haute température sur le sulfure d'hydrogène lui-même. Quoiqu'on sache que ce dernier corps commence à se décomposer, même un peu avant le rouge, en ses deux éléments, et que le soufre peut s'oxyder par la vapeur d'eau dès qu'il entre en ébullition, la présence de l'hydrogène qui se produit en même temps que le soufre ne permet pas de préjuger, *a priori*, des particularités de cette réaction.

A travers un tube de porcelaine ordinaire, muni à son extrémité d'un petit ballon tubulé bien refroidi pour condenser la vapeur d'eau et recevoir le soufre qui peut se former, on fait passer au rouge vif un courant d'hydrogène sulfuré pur ayant barboté au préalable dans l'eau bouillante. Après que ce gaz a chassé à froid, puis à chaud, tout l'air de l'appareil, on diminue la vitesse d'écoulement et on recueille les gaz sur la cuve à mercure.

A la fin de l'expérience et en agissant avec toutes les précautions nécessaires pour éviter l'accès de l'air, on retire du petit ballon placé à la sortie du tube de porcelaine une solution d'acide sulfureux tenant du soufre en partie en suspension à l'état colloïdal, en partie précipité, mélangé d'une très petite quantité d'acide sulfurique et de composés thioniques. Les gaz

---

(1) Il se forme en même temps un peu de soufre dû à la réaction connue :

$$SO^2 + 2H^2 = 2H^2O + S.$$

avaient la composition suivante, modifiée évidemment par la dissolution dans l'eau de condensation d'une partie de l'acide sulfureux qui se forme :

	Début.	Fin.
SO^2	17,0	9,9
H^2	82,8	90,0
Azote	trace	trace

Ainsi, dans ce cas, comme dans celui du sulfure de cuivre, nous voyons le soufre de l'hydrogène sulfuré qui oxyde au rouge la vapeur d'eau, passer en majeure partie à l'état d'acide sulfureux, tandis que, dans les deux cas, l'élément électronégatif est mis en liberté.

La présence de l'acide sulfureux dans les émanations volcaniques s'explique donc, de la façon la plus simple, par le déplacement et l'oxydation au rouge du soufre des sulfures par la vapeur d'eau provenant elle-même des roches, du moins en partie. Il n'est nul besoin, pour s'expliquer la genèse de cet acide, de faire intervenir, comme on l'a fait le plus souvent jusqu'ici, l'action de l'oxygène de l'air pénétrant dans les profondeurs et allant oxyder les sulfures, l'hydrogène sulfuré et le soufre lui-même [1].

C'est là une idée tout à fait inutile et inacceptable.

L'acide sulfureux est le produit principal de l'action de la vapeur d'eau au rouge sur le soufre, sur les sulfures métalliques et sur l'hydrogène sulfuré lui-même. L'oxygène de l'eau et des oxydes suffit à la formation de cet acide. Sa décomposition partielle à ces hautes températures et dans ces conditions, avec formation d'une faible quantité d'acide sulfurique, explique même l'existence assez fréquente de ce dernier acide à l'état libre dans plusieurs eaux d'origine éruptive.

On remarquera que la formation d'hydrogène est complémentaire de celle de l'acide sulfureux et que ces deux gaz se dégagent, en effet, à la fois par tous les évents volcaniques.

---

(1) L'opinion que je combats ici était celle de Ch. Sainte-Claire Deville. C'est aussi, encore aujourd'hui, celle de la plupart des géologues. Je me bornerai à citer à ce propos quelques lignes de E. Suess, dont personne ne méconnaît la grande autorité en biologie; il écrit, dans une conférence assez récente, *Ueber heisse Quellen,* p. 10 : « C'est ainsi qu'on arrive à la conclusion que les cheminées des volcans sont des régions dans lesquelles se produisent en grand des phénomènes d'oxydation, et que c'est seulement dans les horizons supérieurs que se forme une grande partie de ces composés chimiques que nous appelons *produits volcaniques;* ainsi de même que l'*acide sulfureux,* l'acide chlorhydrique et autres combinaisons semblables se produisent seulement au contact de l'atmosphère, ou du moins dans les zones les plus élevées de la cheminée volcanique, c'est aussi le cas de l'eau. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'éther ββ-diméthylglycidique avec l'éther malonique sodé. Synthèse des acides térébique et pyrotérébique.* Note de MM. A. **Haller** et G. **Blanc**.

Par suite de leur fonction, les éthers glycidiques de M. Darzens ([1]) sont susceptibles de se comporter à l'égard des composés méthyléniques sodés de la forme $CHNa\langle^{\overline{R}}_{\overline{R}}$ comme l'oxyde d'éthylène et l'épichlorhydrine ([2]).

Dans le but de préparer l'éther cyané suivant,

$$[CH^3]^2 = \underset{\displaystyle CH\langle^{CN}_{CO^2C^2H^5}}{\overset{|}{C}} - CHOH.CO^2C^2H^5$$

éther qui devait nous servir de matière première pour une autre synthèse, nous avons condensé l'éther diméthylglycidique avec de l'éther cyanacétique sodé. La réaction, lente à froid, est complète quand on chauffe au bain-marie pendant quelques heures. Malheureusement le produit obtenu, après lavage et distillation, ne présente aucun des caractères d'un composé défini; soumis à des rectifications répétées dans le vide, il bout sans point fixe entre 100° et 300°, en laissant beaucoup de résine.

On réussit mieux en remplaçant l'éther cyanacétique par l'éther malonique. On verse 144^g d'éther diméthylglycidique dans de l'éther malonique sodé, préparé en ajoutant une dissolution de 23^g de sodium dans 250^g d'alcool à 160^g d'éther malonique. Il ne se produit point de dégagement de chaleur appréciable. Le mélange, après avoir été chauffé au bain-marie pendant quelques heures, est distillé dans le vide pour chasser l'alcool, puis additionné de 130^g d'acide acétique à 50 pour 100.

Le liquide acidulé est épuisé avec de l'éther et la solution éthérée, agitée avec du carbonate de soude et desséchée sur du sulfate de soude anhydre, est distillée au bain-marie. Le résidu est finalement fractionné sous pression réduite. Il passe d'abord un mélange d'éther glycidique et d'éther malo-

---

([1]) Darzens, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1219.

([2]) M. Darzens a en effet constaté que l'éther diméthylglycidique se condense avec l'éther benzoylacétique sodé comme l'épichlorhydrine (Communication particulière).

nique, puis un produit bouillant à 174° sous 12^{mm} et qui se forme avec un rendement d'environ 30 pour 100.

En traitant les produits de tête, constitués par un mélange d'éthers glycidique et malonique non entrés en réaction, par une nouvelle quantité d'éthylate de sodium, on récupère une seconde portion de produit bouillant à 174°. L'opération répétée une troisième fois permet d'avoir un rendement final se rapprochant du rendement théorique.

La partie distillant à 174° se solidifie rapidement; on purifie la masse dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole et l'on obtient de gros prismes fondant à 46°. Comme le montrent l'analyse et ses propriétés, ce corps, de formule $C^{12}H^{18}O^6$, n'est autre chose que la *4-méthyl-2-3-dicarboxéthylpentanolide-4* formée en vertu de la réaction :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!\underset{\diagdown O \diagup}{-}\!CH.CO^2C^2H^5 + CHNa\!<\!\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{matrix} = C^2H^5ONa + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C & \text{———} & CH - CO^2C^2H^5.\\ | & & | \\ O - OC & - & CH - CO^2C^2H^5\end{matrix}$$

En effet, bouilli avec de l'acide chlorhydrique, cet éther lactone fournit quantitativement un acide peu soluble dans l'eau, fusible à 175° et répondant à la formule $C^7H^{10}O^4$, qui est celle de l'*acide térébique*.

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C & \text{———} & CH - CO^2C^2H^5\\ | & & | \\ O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} & - & CH - CO^2C^2H^5\end{matrix} + H^2O = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C & \text{———} & CH - CO^2H + CO^2 + C^2H^5OH.\\ | & & | \\ O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} & - & CH^2\end{matrix}$$

Pour caractériser l'acide térébique nous l'avons soumis à l'action de la chaleur et avons obtenu d'une part de l'*isocaprolactone*, $C^6H^{10}O^2$ et, d'autre part, son isomère, l'*acide pyrotérébique*, dont nous avons préparé la phénylhydrazide fondant à 106° [1].

La composition de l'acide $C^7H^{10}O^4$ et l'ensemble de ses propriétés mettent hors de doute sa constitution telle qu'elle a été établie par une autre synthèse réalisée par M. Blaise [2]. Elle confirme en outre celle du composé $C^{12}H^{18}O^6$.

En résumé, dans la réaction de l'éther malonique sodé sur l'éther diméthyglycidique, au lieu de se fixer au carbone β de ce dernier éther, le com-

---

(1) MM. Blaise et Courtot ont préparé cette hydrazide avec de l'acide pyrotérébique obtenu par une autre voie et lui ont assigné le point de fusion 105° (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 154).

(2) Blaise, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX, 1898, p. 275.

plexe malonique s'est fixé sur le carbone α, tandis que le groupe OH rattaché au carbone β a fourni une olide avec un des groupes carboxéthyle préalablement saponifié de l'éther malonique.

La réaction présente quelque analogie avec celle que l'un de nous [1] a observée dans la condensation de l'épichlorhydrine avec l'éther benzoylacétique sodé.

Le but que nous avons poursuivi n'a donc pas été atteint, mais l'étude que nous venons de faire n'est toutefois pas sans intérêt, puisqu'elle fournit une méthode facile de préparer, avec d'excellents rendements, l'*acide térébique* et partant ses produits de décomposition l'*acide pyrotérébique* et l'*isocaprolactone*.

En suivant une méthode analogue à celle qui lui a permis de faire l'acide diméthylglycidique, M. Darzens a réussi à préparer l'éther α-méthyl-β-diméthylglycidique, en condensant l'éther α-chloropropionique avec l'acétone en présence de l'éthylate de sodium.

Dans l'espoir de réaliser la synthèse de l'un ou l'autre des deux éthers suivants ou de leurs olides

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{array} \underset{\displaystyle |\atop OH}{C} - \underset{\displaystyle |\atop CH\begin{array}{l}\diagup CO^2C^2H^5\\ \diagdown CO^2C^2H^5,\end{array}}{C}\begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CO^2C^2H^5, \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{array} \underset{\displaystyle |\atop CH\begin{array}{l}\diagup CO^2C^2H^5\\ \diagdown CO^2C^2H^5,\end{array}}{C} - \overset{CH^3 \atop |}{C}OH - CO^2C^2H^5,$$

nous avons fait agir de l'éther malonique sodé sur l'éther αββ-triméthylglycidique. Quelles que soient les conditions dans lesquelles on se place, on n'arrive point à effectuer la condensation cherchée, et l'on retrouve les deux éthers à peu près intacts.

Il semble qu'on se trouve en présence d'un cas d'empêchement stérique, et que la nature tertiaire des deux atomes de carbone α et β de l'éther αββ-triméthylglycidique s'oppose à une réaction additive de la part de l'éther malonique.

---

[1] A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1459.

ÉNERGÉTIQUE BIOLOGIQUE. — *Le* travail extérieur *créé par les actions statiques et dynamiques du* travail intérieur *du moteur-muscle. Relations entre l'énergie liée à ces actions et l'énergie qui passe dans le travail extérieur.* Note de M. A. **Chauveau.**

L'*énergie* qui se dépense dans le moteur-muscle, pendant le soulèvement d'un mobile, ne s'applique pas directement à la production du *travail extérieur*. Celui-ci n'est qu'un résultat second du *travail intérieur*, c'est-à-dire de la *force élastique* que cette *énergie* dépensée crée dans le tissu musculaire. En effet, l'*énergie initiale* se mobilise pour faire naître, dans le muscle, la *force* qui engendre les *actions statiques* et *dynamiques* de la contraction musculaire. Ce n'est qu'après avoir passé par ce stade intermédiaire que l'*énergie originelle* arrive à sa *destination finale*, qui est sa transformation en *chaleur* ou en *travail mécanique*.

Le *travail mécanique*, considéré souvent comme la raison d'être du *travail intérieur*, ne constitue donc pas un fait dominateur dans la physiologie du muscle. C'est le *travail intérieur*, au contraire, qui est l'acte essentiel, nécessaire, évoluant toujours avec la plus grande constance et conservant intégralement la simplicité des rapports qui lient à l'*énergie initiale* les *actions statiques* et *dynamiques* dont le *travail intérieur* se compose.

Les physiologistes n'en sont pas moins tenus de savoir comment le *travail mécanique* du moteur-muscle procède de ce *travail intérieur*, ou plutôt de l'*énergie* qui l'a créé.

Pour étudier les rapports de cette *énergie* créatrice avec les *actions statiques* et *dynamiques* qu'elle engendre directement, il a fallu dissocier ces deux sortes d'actions et les envisager séparément, ce qui était, du reste, très facile. Il faut, au contraire, les laisser liées l'une à l'autre si l'on veut étudier *l'effet second* qu'elles produisent en agissant de concert, c'est-à-dire le *travail extérieur* qui dérive du *travail intérieur*. L'*action statique* ne se sépare pas de l'*action dynamique* quand le moteur-muscle effectue du *travail mécanique* en soulevant un mobile. Elles restent alors étroitement conjuguées, ce qui ne les empêche pas de conserver chacune leur affectation spéciale et de travailler ainsi respectivement pour leur propre compte à l'œuvre commune de la production du *travail extérieur*.

On peut établir *a priori* les conditions de cette collaboration et les soumettre ensuite à une vérification expérimentale.

Travail extérieur du muscle. — De la collaboration des *actions statique* et *dynamique* de la *force musculaire* résultent la *quantité de mouvement*, $m v$, dont le mobile, mû avec une *vitesse uniforme*, est en possession pendant son soulèvement, et le *travail mécanique*, $P h$, effectué par le mobile à la fin de son parcours. Dans ces deux produits, mv et $P h$, le premier facteur, m ou P, se relie à l'*action statique*, le second, v ou h, à l'*action dynamique*. Il suffit de s'attacher surtout aux deux facteurs de $P h$.

L'action statique et l'énergie initiale qui l'engendre. — Que le mobile soit fixe ou entraîné plus ou moins rapidement, la dépense inhérente à son équilibration, c'est-à-dire la *dépense statique*, est toujours la même, toujours proportionnelle au poids neutralisé : c'est là un fait absolument acquis.

L'action statique et l'énergie finale qui y succède. — Quand le corps équilibré est immobile, toute l'*énergie initiale* consacrée à la création de la *force équilibrante* se transforme en *chaleur*. Ce fait, qui n'est plus à démontrer, est le point d'où il faut partir pour arriver à se rendre compte de l'origine énergétique du *travail mécanique final*.

Si le mobile reçoit de la *vitesse*, par accroissement de la *force* équilibrante, le *travail mécanique* alors produit détourne à son profit une partie plus ou moins importante de l'*énergie statique*, qui était entièrement transformée en chaleur dans le cas de soutien simple du mobile.

Les actions dynamiques et l'énergie d'où elles procèdent. — On sait que ces *actions dynamiques* sont multiples. Mais il n'y a à tenir compte que de la *vitesse* imprimée au mobile. Les autres actions, en effet, mise en train de la contraction, neutralisation de la résistance que le muscle oppose à son raccourcissement, annihilation des résistances de frottement, aboutissent nécessairement à du *travail perdu*. Seule, l'*énergie* qui crée la *vitesse* peut participer à la formation du *travail mécanique final*. Elle joue dans cette formation le rôle essentiel. Avant que cette *énergie* spéciale intervienne, celle qui s'est accumulée dans l'*action statique* est stérile au point de vue mécanique. C'est l'*énergie dynamique* qui la rend féconde en créant le facteur v du produit mv et le facteur h du produit $P h$.

A partir du moment où la *vitesse* entre en scène, l'*énergie statique* primitive, destinée à la dissipation thermique, devient *disponible* pour du *travail utile*.

Énergie disponible liée à l'action statique. — Cette *énergie disponible* doit être mise en vedette. Elle peut, suivant la *vitesse* imprimée au soulèvement du mobile, concourir plus ou moins activement à la formation de la *quan-*

tité de mouvement, *mv*, et devenir du *travail mécanique*, P*h*, de plus ou moins grande importance.

Avec la *vitesse* zéro, toute cette *énergie disponible* se transforme en *chaleur*.

Avec une *petite vitesse*, elle aboutit à de la chaleur et à une minime quantité de *travail mécanique*.

Avec une *moyenne vitesse*, l'*énergie statique* qui se change en *travail mécanique* prend une valeur plus considérable.

Enfin, avec une *grande vitesse*, toute l'*énergie* d'origine *statique* peut se trouver présente dans le *travail mécanique final*.

La courte analyse qui précède permet d'apprécier l'importance de cette *énergie disponible* et la grande place occupée par le *travail* ou *effort statique* qui en est l'origine dans la mécanique générale du muscle.

Vérification expérimentale. — Toutes les propositions qui figurent dans cette analyse se déduisent logiquement des faits fondamentaux exposés dans les études sur l'*énergie* liée aux *actions statiques* et *dynamiques* de la *force musculaire*. Ces faits, plus particulièrement ceux qui concernent la dépense d'énergie qu'entraîne la *création* de la *vitesse* communiquée aux mobiles par la *contraction dynamique*, fournissent en outre une démonstration directe de ces propositions par les renseignements qu'ils donnent sur les caractères du *rendement mécanique* du moteur-muscle.

Du rendement mécanique du moteur-muscle d'après les expériences qui ont établi les relations des actions dynamiques de la force musculaire avec la dépense énergétique qu'elles entraînent. — Ces relations, remarquablement simples, ont été mises en évidence dans deux séries d'expériences (voir t. CXLII, p. 1128 et suivantes). Il en faut tirer maintenant les relations qui existent entre l'*énergie initiale* et le *travail mécanique* contenu dans l'*énergie finale*.

Examinons successivement les deux séries dont il s'agit :

Première série. — Les expériences qu'elle comprend ont été faites sur un sujet dont les muscles moteurs de l'avant-bras, fléchisseurs et extenseurs, étaient appliqués, en alternance, par l'intermédiaire d'un commutateur spécial, au soulèvement continu, plus ou moins rapide, de la même charge. Le travail était de très petite valeur et effectué dans des conditions très onéreuses. Mais on n'a pas, en ce moment, à se préoccuper de ce point. Ce qui est visé, en effet, dans ces expériences, c'est l'influence de la *vitesse* du déplacement du mobile sur le *rendement* du moteur-muscle en *travail mécanique*. Il n'y a alors que des comparaisons à faire entre les diverses valeurs, quelles qu'elles soient, du rapport de ce *travail final* à la *dépense initiale* dudit moteur soumis à des *vitesses* différentes.

Le Tableau ci-dessous donne les résultats obtenus, calculés pour une minute d'activité musculaire, avec traduction en kilogrammètres de l'énergie dépensée.

Travail extérieur.			Dépense énergétique en		
P.	h.	Trav.	O^2 absorbé.	kilogrammètres.	Rendement.
k	m	kgm	cm³		
1,5 ×	4,42 =	6,63	96	184	$\frac{6,63}{184} = 0,0360$
1,5 ×	8,84 =	13,26	150	287	$\frac{8,84}{287} = 0,0462$
1,5 ×	13,26 =	19,89	198	379	$\frac{19,89}{379} = 0,0524$
1,5 ×	17,68 =	26,52	244	467	$\frac{26,52}{467} = 0,0568$

On voit dans ce Tableau que le rapport du *travail extérieur* à la *dépense énergétique*, c'est-à-dire le *rendement*, croît avec le *travail* ou la longueur du parcours du mobile dans l'unité de temps, mais de moins en moins vite. Aussi prévoit-on que, si l'on avait pu poursuivre les comparaisons au delà de la quatrième vitesse, on serait arrivé presque immédiatement à la constance du *rendement*. En d'autres termes, on aurait atteint le moment où la réserve d'*énergie disponible* liée à l'*action statique* de la *force musculaire* n'a plus rien à donner pour améliorer le *rendement* en concourant à la constitution du *travail mécanique final*.

Fig. 1.

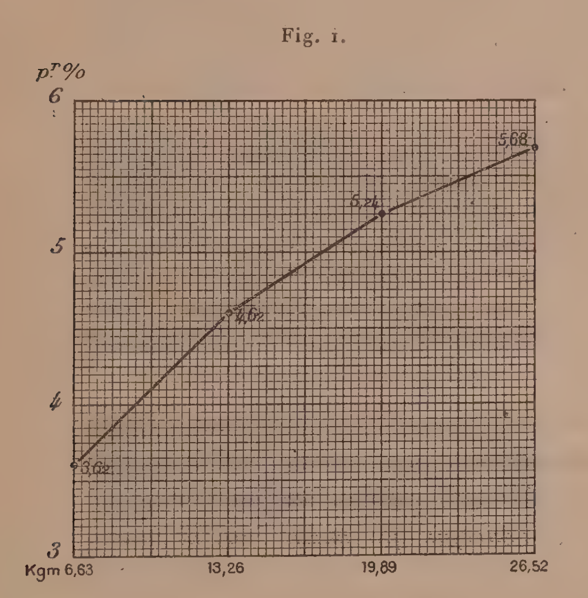
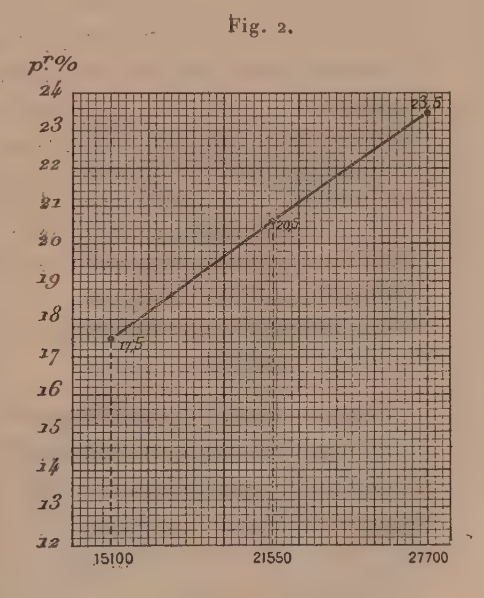


Fig. 2.



La figure 1 donne une représentation graphique très instructive de l'influence qu'exerce la *vitesse* du déplacement du mobile sur l'utilisation, par le *travail mécanique final*, de l'*énergie* dépensée dans l'*action statique*.

Dans ce graphique, la valeur du *travail extérieur*, en croissance régulière avec la vitesse imprimée au mobile, figure en abscisse et le *rendement mécanique* en ordonnées. On y voit que la courbe du rendement présente tous les caractères que fait prévoir le mode attribué à la constitution du *travail mécanique final*.

Deuxième série. — Il s'agit maintenant du sujet qui élevait son propre poids sur la roue de Hirn, avec une vitesse qui variait comme les nombres 302, 431, 554. Le rendement, dans ces trois cas, a été établi d'après la dépense totale, ce qui en fait tomber sensiblement la valeur. Mais la défalcation de la dépense au repos n'aurait guère modifié la forme de la courbe de rendement, vu le petit poids du sujet qui servait aux expériences.

Les documents d'après lesquels cette courbe est établie (*fig.* 2), pour une heure de travail, sont contenus dans le Tableau ci-après :

Travail extérieur. P. h. Trav.	Dépense énergétique en O^2 absorbé.	Dépense énergétique en kilogrammètres.	Rendement.
$\overset{kg}{50} \times \overset{m}{302} = \overset{kg}{15100}$	$\overset{l}{44,9}$	86071	$\frac{15100}{86071} = 0,175$
$50 \times 431 = 21550$	53,4	104292	$\frac{21550}{104292} = 0,206$
$50 \times 554 = 27700$	60,3	118691	$\frac{27700}{118691} = 0,235$

La représentation graphique de ces résultats (*fig.* 2) a été établie d'après les mêmes principes que celle de la figure 1. Comme la courbe 1, la courbe 2 montre la croissance du rendement suivant la croissance du parcours du mobile et celle du travail extérieur.

Mais cette courbe 2 laisse voir à peine quelque indice de l'affaiblissement progressif qu'aurait éprouvé le rendement, si la vitesse de la montée sur la roue avait continué à s'accroître. Ceci tient à ce que les différences de vitesse ont ici beaucoup moins de valeur que dans les expériences de la première série. D'autre part, le sujet emmagasinait dans son *travail statique* une quantité considérable d'*énergie disponible*, capable d'alimenter, avant de s'épuiser complètement, une grosse valeur de *travail extérieur*, dans le cas où de nouveaux accroissements auraient pu être imprimés à la *vitesse* de la montée du sujet.

Conclusions. — Ainsi les deux séries d'expériences se complètent dans leur signification pour expliquer, sans sortir du pur terrain physiologique, *les relations qui existent entre l'énergie liée aux actions statiques et dynamiques du travail intérieur du muscle et l'énergie qui passe dans le travail extérieur*.

Les faits, d'accord avec le raisonnement, démontrent que l'énergie contenue dans le *travail mécanique*, Ph ou $\frac{1}{2}mv^2$ en puissance, effectué par le moteur-muscle qui soulève un mobile avec une *vitesse uniforme*, est

empruntée tout entière à l'*énergie initiale* nécessaire à la création des *actions statiques* et *dynamiques* du *travail intérieur* ou *physiologique*.

C'est l'*énergie liée à l'effort dynamique*, créateur de la *vitesse* du soulèvement du mobile, qui, dans le produit Ph, donne sa valeur au facteur h, en s'y consacrant intégralement.

C'est avec l'*énergie liée à l'effort statique*, chargé d'annihiler le poids du mobile et d'en libérer la *masse*, que le *travail mécanique final* complète sa valeur. Mais cette *énergie équilibrante* ne passe dans le *travail mécanique* qu'en proportion de la valeur du facteur h. Elle constitue une réserve d'*énergie disponible* qui, suivant la *vitesse* imprimée au mobile, peut se changer totalement en *chaleur* ou en *travail mécanique*, ou aboutir à des combinaisons mixtes, dans lesquelles c'est tantôt la *chaleur*, tantôt le *travail mécanique* qui prédomine.

L'*énergie* attachée à la production de l'*action* ou du *travail statique* joue donc un rôle considérable dans la théorie du *rendement final* du moteur muscle.

Ce *rendement final* croît avec la *vitesse* que la contraction dynamique communique au mobile, jusqu'à l'acquisition d'un certain optimum.

L'optimum correspond à l'épuisement de la provision d'*énergie disponible* accumulée dans le *travail* ou l'*action statique* de la *force élastique* du muscle.

Cet optimum est atteint plus tardivement avec les mobiles lourds, qui emmagasinent plus d'*énergie disponible* qu'avec les mobiles légers.

Quand la réserve d'*énergie disponible* est épuisée, le *rendement* cesse de s'améliorer parce que le muscle est obligé de fournir directement toute l'énergie nécessaire à la production même du *travail mécanique*.

MICROBIOLOGIE. — *Sur le traitement de la tuberculose pulmonaire par la sérothérapie*. Note de MM. LANNELONGUE, ACHARD et GAILLARD.

Les questions du vaccin et de la guérison de la tuberculose par des antitoxines spécifiques sont posées et poussées depuis quelque temps avec la plus grande activité. On cherche partout, on donne des prémisses, on annonce des espérances, voulant, semble-t-il, rassurer l'humanité inquiète et brûlant du désir d'apprendre qu'on la préservera ou qu'on la guérira dès qu'elle se sentira frappée. Il y a encore peu d'années la confiance des médecins et des savants était plus que médiocre, pour ne pas dire nulle,

dans un vaccin aussi bien que dans un remède spécifique. Et, comme le péril universellement dénoncé avec éclat paraissait menacer l'espèce, on se précipita avec force vers toutes les cures offertes par les climats, les altitudes, les variétés d'atmosphère, l'isolement, le repos absolu, une alimentation surabondante, etc. Un peu plus tard, car on marche vite à notre époque, on comprit que, si guérir était difficile, on pouvait peut-être prévenir et empêcher; on se jeta à corps perdu, après les sanatorium, dans la création des dispensaires, effort sérieux contre la misère, qui, à n'en pas douter, rend l'homme plus résistant contre tous les fléaux morbides, y compris celui de la tuberculose. Et en même temps partout on dénonçait la contagion en recommandant les mesures les plus propres à l'empêcher.

Depuis sept à huit ans nous n'avons pas dévié de la voie qui consiste à extraire du bacille une antitoxine efficace. Celle que nous avons obtenue a été essayée dans la tuberculose pulmonaire du cobaye, animal doué comme on le sait d'une très grande réceptivité pour le bacille humain et réagissant à peu près comme l'homme à l'infection tuberculeuse. Tout porte à croire que, si l'on guérit un cobaye atteint de tuberculose pulmonaire créée expérimentalement, on guérira l'homme dans les mêmes conditions, tout comme on le mettra à l'abri du mal le jour où l'on aura découvert le vaccin du cobaye.

Après de nombreux essais antérieurs, deux expériences portant sur un grand nombre d'animaux ont été faites. La première consistait à comparer 4 lots de 30 cobayes chacun, inoculés en même temps dans le poumon avec la même dose de culture tuberculeuse virulente : le premier lot servait de témoin; le deuxième avait été traité, après l'inoculation, par l'injection de sérum d'âne normal; le troisième avait été traité par le sérum d'âne présumé antituberculeux, et le quatrième avait reçu de ce même sérum mais seulement d'une façon préventive, avant l'inoculation virulente. Or, un peu plus d'un an après cette inoculation (371 jours), lorsqu'on mit fin à l'expérience en tuant les animaux qui survivaient, la mortalité avait atteint 90 pour 100 pour le lot témoin, 87 pour le lot injecté avec le sérum normal, 40 seulement pour le lot traité par le sérum antituberculeux après l'inoculation, et 64 pour le lot traité seulement d'une façon préventive.

Dans la deuxième expérience, nous avons comparé tout d'abord deux lots de 50 cobayes chacun, inoculés ensemble et avec la même dose de virus tuberculeux, l'un servant de témoin, l'autre traité curativement par le sérum de cheval présumé antituberculeux. Lorsque nous avons com-

muniqué nos résultats au Congrès de la tuberculose, 16 mois $\frac{1}{2}$ après l'inoculation, la mortalité montait à 78 pour 100 dans le lot témoin, et 42 seulement dans le lot traité. Nous avons mis fin à l'expérience le 24 janvier 1906, soit 20 mois $\frac{1}{2}$ après la tuberculisation, et la mortalité s'élevait alors à 96 pour 100 dans le lot témoin, contre 76 dans le lot traité.

En outre, nous avions tuberculisé deux autres lots qui non seulement subirent ensuite le traitement curatif, mais qui avaient, en outre, subi auparavant un traitement préventif, consistant en injections de sérum antituberculeux, puis de toxine, puis, pour l'un des lots, le quatrième, de bacilles morts. Au moment du Congrès de la tuberculose, la mortalité atteignait 55 pour 100 pour le troisième lot et 48 pour le quatrième. A la fin de l'expérience, elle était de 72 pour le troisième et 73 pour le quatrième.

On voit, en somme, que dans les deux expériences les lots traités par le sérum antituberculeux ont mieux résisté que les témoins; de plus, l'inspection des courbes de mortalité montre que, dans la deuxième expérience, le traitement préventif à l'aide de la toxine et des bacilles morts a été plutôt nuisible, car il a provoqué une augmentation de la mortalité au début. Si, par la suite, les courbes de mortalité de ces lots se sont rapprochées de celle du lot traité seulement par le sérum curatif, c'est que, sans doute, l'action du sérum auquel ils restaient soumis se faisait de plus en plus sentir.

Nous nous sommes demandé si l'autopsie des animaux pourrait nous donner des renseignements précis sur leur résistance dans les différents lots. En réunissant dans chaque expérience les animaux qui avaient succombé spontanément et ceux qui ont été sacrifiés à la fin, nous avons obtenu les résultats suivants :

		Lésions		
		généralisées.	localisées au thorax.	Pas de lésions apparentes.
1re expérience.	Lot I (témoin)	25 (76 %)	6 (20 %)	1 (3 %)
	» II (sérum normal)	20 (66 »)	9 (30 »)	1 (3 »)
	» III (sérum curatif)	20 (60 »)	4 (26 »)	6 (20 »)
	» IV (sérum préventif)	17 (56 »)	5 (16 »)	7 (23 »)
2e expérience.	Lot I (témoin)	34 (68 %)	8 (16 %)	8 (16 %)
	» II (sérum curatif)	24 (48 »)	21 (42 »)	6 (10 »)
	» III } (traitement préventif	21 (42 »)	17 (34 »)	11 (22 »)
	» IV } et sérum curatif)	22 (51 »)	12 (27 »)	9 (20 »)

On voit que, dans les deux expériences, les lésions généralisées l'emportaient chez les témoins, alors que, chez les animaux traités, les lésions

restaient beaucoup plus souvent circonscrites au thorax. Mais on ne peut dire que l'absence de lésions apparentes dominait toujours chez les animaux traités, puisque, dans la deuxième expérience, les témoins de cette catégorie figurent pour une proportion un peu supérieure à ceux qui avaient reçu le simple traitement curatif, et un peu inférieure à ceux qui avaient été traités, à la fois, d'une façon préventive et curative.

Remarquons, du reste, que cette classification en 3 catégories n'est qu'une mesure incertaine du degré de l'infection. Il est arrivé, en effet, que des lésions graves étaient restées exclusivement circonscrites à la cavité thoracique dans laquelle avait été faite l'inoculation, tandis que, chez d'autres animaux, des lésions très légères étaient disséminées aussi bien dans le thorax que dans les viscères abdominaux.

De plus, nous n'avons relevé que des altérations macroscopiques. Or l'examen histologique montre que, dans la rate par exemple, alors qu'aucun tubercule n'est visible à l'œil nu, des altérations microscopiques peuvent exister. Enfin, il faudrait aussi tenir compte des lésions susceptibles de régression. C'est ainsi que l'examen histologique des organes, chez les animaux sacrifiés à la fin de l'expérience, a pu montrer, dans le poumon où l'inoculation avait été faite, des altérations de sclérose jeune, riche en cellules et des nodules lymphoïdes périvasculaires et péribronchiques, sans cellules géantes, ni caséification, ni bacilles colorables, c'est-à-dire la cicatrisation et la guérison du foyer d'inoculation.

C'est donc, en somme, la mortalité qui permet le mieux d'apprécier la marche de la tuberculose, dans nos expériences, et c'est surtout l'examen des courbes de mortalité qui en donne une idée exacte, plutôt que les chiffres de la mortalité finale. Car, si l'expérience dure très longtemps, pour des animaux dont la vie dans les laboratoires n'a pas une très longue durée, il arrive qu'un certain nombre d'entre eux, dans chaque lot, parviennent au terme habituel de leur existence et que le résultat final tende à s'égaliser dans les différents lots. C'est, du reste, pour cette raison que nous avons cru devoir mettre fin à nos expériences en sacrifiant les animaux survivants.

PATHOLOGIE. — *Identification des Trypanosomes pathogènes. Essais de sérodiagnostic.* Note de MM. **A. Laveran** et **F. Mesnil**.

Le problème de l'identification de certains trypanosomes pathogènes est très difficile en raison des grandes ressemblances morphologiques qu'ils

présentent et de leur mode d'action presque identique sur beaucoup d'espèces animales. Il faut tenir compte d'ailleurs des modifications morphologiques et des variations de virulence que peut subir un même trypanosome. Nous avons montré qu'un bon moyen de constater si deux trypanosomes donnés, A et B, appartenaient ou non à la même espèce, consistait à inoculer le virus B à un animal ayant acquis l'immunité pour le virus A, à rechercher si cet animal s'infectait ou non et réciproquement. Il est admis en pathologie que des virus qui se vaccinent sont identiques. Cette méthode n'a qu'un inconvénient, c'est qu'elle est longue et qu'il est difficile d'avoir toujours à sa disposition des animaux immunisés. Une méthode plus simple, plus rapide d'identification serait donc fort utile.

Nous avons établi en 1902 (1) que le sérum d'Ovidés guéris de Nagana, actif vis-à-vis du *Trypan. Brucei*, n'avait aucune action vis-à-vis du *Trypan. equinum*. Kleine et Möllers (2) ont vu récemment qu'un sérum d'âne relativement très actif vis-à-vis du virus de Martini du Togo, n'influençait pas le *Trypan. Gambiense*.

Ces faits nous ont amenés à nous demander quelle était la valeur de cette séro-réaction au point de vue de la différenciation des trypanosomes. Nous nous sommes servis du sérum de trois chèvres guéries : l'une de Nagana du Zoulouland (chèvre N); la deuxième (chèvre NS) du même Nagana, puis de Surra (virus indien); la troisième (chèvre S) du Surra de Maurice, puis de la trypanosomiase des chevaux de Nha-Trang.

Voici les résultats obtenus :

1. Chèvre N. — Inoculée de Nagana le 8 juillet 1905, elle a été complètement débarrassée de ses trypanosomes vers le 1er novembre 1905. Eprouvée le 11 janvier 1906, elle avait l'immunité.

Essais avec le virus du Nagana. — Saignée du 27 novembre 1905. Le sérum protège les souris en mélange avec le virus (3) à la dose de $0^{cm^3},5$ (non essayé à dose plus faible).

Saignée du 8 décembre 1905. Le sérum protège à la dose de $0^{cm^3},25$ (non essayé à dose plus faible).

Saignée du 11 janvier 1906. Le sérum protège à la dose de $0^{cm^3},1$ (non essayé à dose plus faible).

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXV, 1902, p. 838.

(2) *Zeitschr. f. Hygiene*, t. LII, 1906, p. 229.

(3) Dans toutes nos expériences, le mélange est fait dans un verre 1 ou 2 minutes au plus avant l'injection sous la peau de la souris.

Saignée du 17 février 1906. Le sérum protège à la dose de $0^{cm^3},1$ (non essayé à dose plus faible).

Le même sérum desséché, employé le 9 avril et le 2 mai, après redissolution dans un volume convenable d'eau distillée, est encore actif à $0^{cm^3},25$. Essayé le 9 avril à la dose de $0^{cm^3},1$, il donne 5 jours de retard.

Saignée du 6 avril 1906. Le sérum protège à la dose de $0^{cm^3},25$; à $0^{cm^3},1$, il donne 3 jours et demi de retard.

Saignée du 2 mai 1906. Le sérum est desséché. Employé le 12 mai, il est actif à la dose de $0^{cm^3},2$.

A la date du 2 mai, la chèvre est inoculée avec le virus du Nagana du Togo (Schilling), auquel elle succombe 1 mois plus tard (v. *infra*).

En résumé, on voit que, pendant plus de 4 mois, le sérum de la chèvre s'est montré doué de propriétés préventives manifestes quand on le mélangeait au virus naganique. Inoculé indépendamment du virus, il s'est montré notablement moins actif.

C'est ainsi que le sérum de la saignée du 11 janvier, inoculé 24 heures avant les Trypan, n'a sauvé qu'une souris sur deux à la dose de 1^{cm^3}, et également 1 souris sur 2 à la dose de $0^{cm^3},5$; — inoculé à la dose de $0^{cm^3},5$ en même temps que le virus, son action a été à peu près nulle; — inoculé à la dose de 1^{cm^3}, 24 heures après le virus, il a produit un retard s'élevant à 6 jours.

Essais avec le virus du Caderas. — Même à la dose de 1^{cm^3} en mélange avec le *Trypan. equinum*, les sérums des saignées des 11 janvier, 17 février et 6 avril n'ont montré aucune action protectrice.

Essais avec le virus indien du Surra. — Saignée du 11 janvier 1906. Le sérum protège en mélange à la dose de $0^{cm^3},1$ contre un virus de passage par souris (exp. du 13 janvier). — Ce même sérum, essayé de nouveau le 23 janvier (il était encore très actif sur le *Trypan. Brucei*), n'a aucune action, même à la dose de $0^{cm^3},5$, sur un virus provenant d'une souris inoculée elle-même sur une chèvre infectée.

Saignée du 17 février. Le sérum, même à la dose de 1^{cm^3} et $0^{cm^3},75$, ne procure qu'un retard insignifiant aux souris.

Saignée du 6 avril. La souris qui reçoit $0^{cm^3},75$ de sérum présente un retard de 5 jours; celle qui reçoit $0^{cm^3},5$ un retard de 3 jours.

Saignée du 2 mai. A $0^{cm^3},75$ le sérum ne protège pas.

En résumé, sauf avec le sérum de la saignée du 11 janvier, et encore dans une seule expérience sur deux, l'action a été faible ou nulle.

Essais avec le virus de Nha-Trang. — Les sérums des saignées du 11 janvier et du 2 mai, même à la dose de 1^{cm^3}, n'ont aucune action sur le Trypan. de Nha-Trang.

Essais avec les virus du Togo. — Nous avons expérimenté avec les virus de Schilling et de Martini, que nous devons à l'amabilité de ces savants. Même à la dose de $0^{cm^3},75$, les sérums des saignées du 17 février (employé desséché le 2 mai) et du 2 mai (employé desséché le 12 mai) n'ont montré aucune action appréciable, le premier sur

le virus de Schilling, le second sur le virus de Martini (v. *supra* l'action de ces mêmes sérums sur le Nagana du Zoulouland).

2. Chèvre NS. — Inoculée de Nagana le 24 décembre 1904, guérie vers avril 1905; son immunité pour le Nagana est éprouvée en juillet 1905. Inoculée de Surra de l'Inde le 6 octobre 1905; guérie vers février-mars 1906; a l'immunité.

Essais avec le virus indien du Surra. — Saignée du 6 avril 1906. Le sérum protège en mélange à la dose de $0^{cm^3},25$ (non essayé à dose moindre).

Saignée du 2 mai 1906. Le sérum protège à la dose de $0^{cm^3},25$; à celle de $0^{cm^3},1$, il donne un retard de 3 jours.

Essais avec le virus du Nagana (Zoulouland). — Saignée du 6 avril 1906. A des doses allant de $0^{cm^3},25$ à $0^{cm^3},75$, le sérum donne des retards de 1 jour et demi à 3 jours.

Saignée du 2 mai. Le sérum, desséché, employé le 12 mai, protège à la dose de $0^{cm^3},75$ (non essayé à dose moindre).

Essais avec des virus divers. — Le sérum du 2 mai, qui protégeait à la dose de $0^{cm^3},25$ contre le virus indien, s'est montré dénué de toute action, même à la dose de $0^{cm^3},75$ contre le virus de Nha-Trang.

Ce même sérum desséché, employé le 12 mai, n'exerce aucune action sur le virus du Togo de Martini, même à la dose de $0^{cm^3},75$ qui agit sur le *Trypan. Brucei* type.

3. Chèvre S. — Inoculée le 17 avril 1905 avec le trypanosome du Surra de Maurice la chèvre s'infecte puis guérit. Le 2 août un chien reçoit dans le péritoine 20^{cm^3} du sang de la chèvre, il ne s'infecte pas. La chèvre réinoculée avec le virus du Surra de Maurice se montre réfractaire. — Le 6 novembre 1905 la chèvre est inoculée avec le virus du Surra de Nha-Trang, elle a une infection légère; à la date du 7 décembre elle est guérie. Le 26 janvier 1906 une nouvelle inoculation faite avec le virus du Surra de Nha-Trang a un résultat négatif [1].

Au mois de janvier 1906 la chèvre avait donc l'immunité pour le Surra de Maurice et le Surra de Nha-Trang.

Le 19 janvier 1906 le sérum frais de la chèvre est essayé, au point de vue de son activité, sur les virus du Surra de Maurice, du Surra de Nha-Trang et du Nagana.

Essais avec le virus du Surra de Maurice. Le sérum protège à la dose de $0^{cm^3},90$ et de $0^{cm^3},50$ en mélange; à la dose de $0^{cm^3},25$ il produit un retard de 11 jours; à la dose de $0^{cm^3},10$ un retard de 4 jours.

Injecté 24 heures avant le virus, même à la dose de 1^{cm^3}, le sérum ne retarde la mort que de 3 jours.

Essais avec le virus du Surra de Nha-Trang faits le 19 janvier avec le même sérum que celui qui a été utilisé pour les essais précédents et dans des conditions

---

(1) *Ann. Inst. Pasteur,* t. XX, avril 1906, p. 296.

identiques. Dans aucun cas les souris n'ont survécu, mais les mélanges de virus avec sérum $0^{cm^3},50$, $0^{cm^3},25$ et $0^{cm^3},10$ ont donné respectivement des retards de 8, 6 et 3 jours. Le sérum injecté 24 heures avant le virus aux doses de 1^{cm^3} et de $0^{cm^3},25$ n'a retardé la mort que de 24 heures.

Essais avec le virus du Nagana faits le 19 janvier dans les mêmes conditions que les deux essais précédents. Le sérum inoculé en mélange s'est montré complètement inactif même aux doses de $0^{cm^3},90$ et $0^{cm^3},50$.

Essais avec les virus du Surra de Maurice et de la Mbori. — Expérience du 8 mars avec le sérum frais de la chèvre S. Le sérum employé en mélange avec le virus du Surra de Maurice se montre actif aux doses de $0^{cm^3},90$ et de $0^{cm^3},25$; les souris inoculées avec ces mélanges survivent.

A la dose de $0^{cm^3},10$, le sérum retarde la mort de 4 jours.

Avec le virus de la Mbori les résultats sont très peu satisfaisants.

L'apparition des trypanosomes dans le sang des animaux inoculés avec les mélanges de sérum et de virus retarde de 1 à 2 jours seulement sur l'apparition des trypanosomes dans le sang de la souris témoin et la mort n'est retardée que de 1 à 2 jours.

Une autre expérience faite le 4 avril 1906, avec le sérum desséché de la chèvre S, donne les résultats suivants : le sérum se montre actif; en mélange avec le virus du Surra de Maurice aux doses de $0^{cm^3},50$, $0^{cm^3},25$ et même $0^{cm^3},10$ les souris survivent. Avec le virus de la Mbori le sérum détermine seulement un léger retard dans l'apparition des trypanosomes, la mort n'est retardée que de 3 jours.

Essais avec le Surra de Maurice et le virus fort du Togo de Martini. — Expérience faite le 10 mai 1906 avec du sérum frais de la chèvre S. Le sérum en mélange avec le virus du Surra de Maurice se montre actif à la dose de $0^{cm^3},50$; en mélange avec le virus du Togo, il est tout à fait inactif.

Conclusions. — En général, le sérum d'un animal qui a acquis l'immunité contre un trypanosome se montre actif quand on l'emploie, à dose suffisante, en mélange avec le sang contenant ce trypanosome, inactif quand on fait le même essai avec d'autres trypanosomes; le sérum acquiert donc souvent, à un degré assez élevé, des propriétés spécifiques qui peuvent être utilisées pour l'identification des trypanosomes; mais, dans l'application de cette méthode, on se heurte à plusieurs difficultés. L'activité des sérums fournis par les animaux immunisés est variable. C'est ainsi que la chèvre S vaccinée contre le Surra de Maurice et le Surra de Nha-Trang a fourni un sérum très peu actif contre le dernier. D'autre part, un sérum actif contre un trypanosome donné peut se montrer peu actif contre un trypanosome qui constitue une simple variété du premier; c'est probablement ainsi qu'il faut interpréter les résultats que nous avons obtenus dans nos essais comparatifs avec les trypanosomes du Surra de Maurice et de la Mbori, d'autres expériences ayant démontré que la Mbori et le Surra étaient des trypanosomiases de même espèce.

Inversement, l'exemple du sérum de la chèvre N qui, dans une expérience, s'est montré très actif vis-à-vis du Trypan. du Surra, montre qu'il faut être circonspect avant d'affirmer, par cette méthode, l'identité de deux trypanosomes; il faudra toujours répéter les essais, autant que possible avec des races différentes du même virus.

Tout en tenant compte des réserves exprimées ci-dessus, il y a néanmoins lieu de penser que :

1° Le Trypanosome de Nha-Trang est différent de celui de l'Inde. Les expériences que nous avons publiées antérieurement (*l. c.*) ne sont pas en contradiction avec cette conclusion;

2° Le virus du Togo de Schilling n'est pas le Nagana; celui de Martini n'est ni le Nagana, ni le Surra. Pour le premier de ces virus cette opinion est confirmée par l'expérience suivante :

La chèvre N, ayant l'immunité pour le Nagana, est inoculée avec le Trypan. de Schilling (sang d'un cobaye envoyé directement par ce savant) en même temps qu'un bouc qui sert de témoin. Les deux animaux s'infectent et succombent, le premier en 34 jours, le second en 35 jours. Il s'agit donc d'une race de Trypanosomes très virulente pour les caprins. Avec la même race, Schilling [1], à Berlin, avait déjà tué deux chèvres en moins de deux mois.

MICROBIOLOGIE. — *Sur l'indication de la voie digestive pour la vaccination antituberculeuse des jeunes ruminants*. Note de M. S. **Arloing**.

La Communication de MM. Calmette et Guérin et celle de M. E. Roux, à l'avant-dernière séance m'engagent à présenter cette Note, en attendant les résultats des essais d'immunisation que les faits qu'elle renferme m'avaient suggérés.

Au cours de mes nombreuses expériences sur l'inoculabilité de la tuberculose par toutes les voies, j'avais été frappé de l'insuccès apparent de quelques tentatives d'infection par les voies digestives sur certains jeunes sujets de l'espèce caprine.

Pour apprécier l'importance de cette remarque, j'ai entrepris systématiquement des infections sur des chevreaux à la mamelle.

Quatorze sujets ont été consacrés à ces expériences.

---

(1) *Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte*, t. XXI, 1904.

Treize ont reçu des bacilles empruntés à des cultures pures: 6 fois, il s'agissait de bacilles humains de diverses provenances; 4 fois, de bacilles bovins; 1 fois, du bacille du cheval; 1 fois, du bacille acidophile de Moeller retiré du bœuf; 1 fois, de bacilles aviaires. Le quatorzième a ingéré successivement des bacilles humains et des bacilles bovins avec lesquels on avait inoculé les mamelles de sa mère nourrice.

Sauf les cas d'alimentation naturelle où le nombre des tétées a été indéterminé pendant six jours, tous les chevreaux ont ingéré les bacilles qui leur étaient destinés avec le lait stérilisé dont on chargeait leur biberon.

Le nombre des ingestions a été de cinq, échelonnées sur la longueur d'un mois.

La virulence de chaque sorte de bacilles était essayée lors de la première ingestion à l'aide d'inoculations faites à des lapins et à des cobayes; parfois, à des sujets de l'espèce caprine.

Sept mois et demi après la première ingestion, on a déterminé le pouvoir agglutinant du sérum sanguin des chevreaux, pouvoir qui était nul au début de l'expérience; puis, tous les chevreaux ont été soumis à l'épreuve de la tuberculine et, enfin, sacrifiés pour permettre la recherche la plus scrupuleuse des lésions consécutives à l'introduction des bacilles dans leur organisme.

L'un d'entre eux a été conservé plus longtemps et étudié quinze mois après l'infection.

Entre la première injection et le septième mois, le pouvoir agglutinant du sang s'est développé chez tous les chevreaux, depuis $\frac{1}{5}$ jusqu'à $\frac{1}{15}$; chez tous, la réaction à la tuberculine s'est montrée depuis 0°,7, au minimum, jusqu'à 2°,2. Cependant, chez le chevreau conservé pendant 15 mois, la sensibilité à la tuberculine avait disparu.

Selon l'habitude, on aurait pu s'attendre à trouver des lésions tuberculeuses à l'autopsie. Or on jugera par le résumé suivant qu'il a été bien loin d'en être ainsi: à l'exception du chevreau VII ayant ingéré des bacilles bovins très virulents, lequel eut des lésions intestinales très étendues, ainsi que des tubercules dans le poumon et la rate, et du chevreau V ayant reçu des bacilles humains (celui-ci porteur d'une seule granulation tuberculeuse), aucun des douze chevreaux restants n'a présenté de lésions macroscopiques.

Fidèle au principe que j'ai posé autrefois sur la recherche des signes anatomiques de l'infection tuberculeuse, j'ai prié un assistant bénévole de mon laboratoire, M. Stozzi, aujourd'hui professeur à l'École vétérinaire de Milan, de procéder à l'examen histologique des organes capables de cacher des lésions microscopiques.

Je n'entrerai pas dans les détails de cet examen pour chaque animal. Je donnerai seulement les conclusions qui se dégagent de cette étude. L'histologie a confirmé le développement du système lymphatique chez tous les chevreaux, car elle a constaté l'hypertrophie des follicules lymphatiques des ganglions mésentériques et celle des petits nodules de tissu lymphadénoïde des parois bronchiques. Ces nodules sont parfois si volumineux et si nets qu'ils en imposeraient pour des granulations tuberculeuses naissantes. Elle nous a montré, en outre, dans le poumon du chevreau qui avait ingéré des bacilles bovins affaiblis par le vieillissement, des amas de cellules rondes dans quelques rares cavités alvéolaires ressemblant à de très petits foyers de pneumonie tuberculeuse hématogène. Enfin, sur le chevreau infecté avec des bacilles bovins en culture homogène, elle a encore relevé une infiltration de cellules rondes, plus abondante que de coutume, dans les espaces de Kierman ou autour de la veine sus-hépatique intra-lobulaire, généralement regardée comme un mode de réaction du foie contre l'infection tuberculeuse.

En résumé, l'étude nécropsique, rapprochée du développement du pouvoir agglutinant et des caractères de la réaction à la tuberculine, démontre que l'organisme du très jeune chevreau se défend efficacement contre l'infection intestinale par toutes les variétés de bacilles tuberculeux d'animaux à sang chaud, dont la virulence ne dépasse pas le pouvoir tuberculigène moyen *du bacille humain*.

La lutte ne s'établit pas seulement dans le système ganglionnaire de l'intestin. Quelle que soit l'étendue de son siège, elle peut finir par triompher complètement, comme l'atteste le chevreau que nous avons conservé quinze mois, chez lequel l'absence de lésion s'alliait à la disparition de la susceptibilité à la tuberculine.

Il est donc logique de déduire de ces faits :

1° Que la voie digestive s'offre à nous pour produire l'immunisation active, chez les tout jeunes ruminants, à l'aide de bacilles humains ou de bacilles bovins convenablement modifiés. Il paraît même que l'expérimentateur jouira d'une assez grande latitude dans le choix de ces bacilles.

2° Que la réaction à la tuberculine et le pouvoir agglutinant révèlent avant tout l'infection tuberculeuse, puisqu'ils existent en l'absence de lésions macroscopiques et même de lésions microscopiques certaines.

M. **Émile Picard**, en déposant sur le bureau le troisième fascicule terminant le Tome II de la *Théorie des fonctions algébriques de deux variables*, qu'il a rédigé avec la collaboration de M. Simart, s'exprime comme il suit :

Les deux premiers fascicules de ce Volume ont paru en 1900 et 1904; ce troisième fascicule termine cette publication qu'ont retardée diverses

circonstances. Ces retards m'ont permis de compléter divers points de mes recherches, en particulier la théorie des intégrales doubles de seconde espèce, intimement liée à la périodicité de ces intégrales; elle tient une place importante dans ce Volume, et se trouve, je crois, fixée maintenant dans ses parties essentielles. Sur des sujets aussi nouveaux, on ne s'étonnera pas de rencontrer de nombreuses questions qui ne sont qu'amorcées; parmi elles, je signalerai, entre bien d'autres, ce qui concerne les intégrales de différentielles totales de troisième espèce, où j'ai introduit un entier ρ qui, considéré récemment par M. Severi sous un nouveau point de vue, demandera une étude plus complète.

La théorie des fonctions algébriques de deux variables, tracée aujourd'hui dans ses grandes lignes, a fait dans ces derniers temps, surtout en Italie, l'objet de recherches importantes. Le point de vue fonctionnel et le point de vue géométrique se rejoignent en plusieurs endroits de la théorie; on en a des exemples dans les beaux travaux de M. Humbert, de MM. Castelnuovo et Enriques, de M. Severi, et même dans la théorie des intégrales doubles qui paraît d'abord bien éloignée de la Géométrie, où la recherche du nombre des cycles à deux dimensions m'a conduit à un invariant relatif déjà rencontré dans des études très différentes.

On trouvera à la fin de ce Volume quelques Notes où sont reproduites des recherches que je n'ai pas achevées et qui paraissent pouvoir être utilement poursuivies. Dans plusieurs Chapitres de cet Ouvrage, nous avions étudié diverses théories géométriques ayant leur origine dans les mémorables travaux de M. Nœther, qui fut là un précurseur, et de M. Zeuthen. MM. Castelnuovo et Enriques ont bien voulu nous donner une Note extrêmement intéressante qui complète notre étude et donne sur toutes ces questions l'état actuel de la Science. Nous les en remercions vivement; leurs indications bibliographiques, jointes à celles du texte, seront en outre très utiles à ceux qui désireront s'occuper des fonctions algébriques de deux variables et des surfaces algébriques.

M. le général **Sebert** en offrant à l'Académie un Ouvrage auquel il a collaboré s'exprime ainsi :

J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie un exemplaire du *Manuel complet du répertoire bibliographique universel* dont la rédaction est due en grande partie à la collaboration du Bureau bibliographique de Paris que j'ai l'honneur de présider.

Ce volumineux Ouvrage, fruit d'un labeur de plus de dix années, constitue un exposé complet des travaux de l'Institut international de bibliographie qui a entrepris la publication du *Répertoire bibliographique universel*, consacré notamment au Catalogue des œuvres scientifiques et industrielles, et qui par suite double et complète, sous certains rapports, l'œuvre de la Société royale de Londres.

La plus grande partie du Manuel est occupée par les Tables de la *Classification bibliographique décimale* qui, en prenant pour point de départ l'œuvre déjà ancienne de Melvil Dewey, ont été complétées, considérablement développées et mises à jour de façon à s'adapter aux progrès les plus récents des sciences.

Ainsi complétées, et grâce à la présence de leur *Index alphabétique* qui renferme plus de 40000 rubriques de classement, ces Tables peuvent aujourd'hui être employées, avec la plus grande facilité, pour le classement de toutes les œuvres intellectuelles sans exception.

Comme elles réunissent, dans un seul ensemble, l'universalité des connaissances humaines, elles peuvent servir à établir une relation entre tous les systèmes de classement déjà proposés ou employés pour l'établissement des répertoires bibliographiques divers.

Elles peuvent ainsi servir à constituer une classification documentaire universelle et faciliter les moyens d'organiser, sur une large base, l'entente et la coopération internationale dans les travaux de toute nature. Des démarches diplomatiques sont déjà engagées pour constituer, d'un commun accord entre divers gouvernements, un service international de documentation genérale, en prenant pour base ce mode de classification, suivant des propositions qui ont été soumises au Congrès d'expansion économique mondiale tenu à Mons l'an dernier.

Au point de vue international cette classification joue, en effet, un rôle similaire à celui qu'on attend de la langue internationale *Esperanto*, car de même que celle-ci ne cherche pas à contrarier les langues particulières ni à s'y substituer, mais uniquement à servir d'auxiliaire et de complément pour les relations extérieures, de même la classification bibliographique universelle ne vise pas à se substituer aux classifications scientifiques fragmentaires qui existent, mais uniquement à se juxtaposer à elles, afin de créer un lien matériel de classement entre toutes les productions de l'esprit.

L'emploi en est fait, dans cet ordre d'idées même, pour la publication qui vient d'être entreprise des sommaires des *Comptes rendus de l'Association*

française pour l'avancement des Sciences dont les articles embrassent des sujets trop variés pour que les tables fragmentaires adoptées déjà pour les différentes branches de sciences et même celles du Catalogue de la Société royale de Londres puissent leur convenir, car elles ne se trouvent pas toujours suffisantes et, en tous cas, n'établissent pas une série unique et convenablement coordonnée.

M. **Charles Depéret** fait hommage à l'Académie des versions espagnole et française de deux Mémoires qu'il vient de publier en collaboration avec M. Louis Mariano Vidal : *Les Vertébrés de l'oligocène inférieur de Tarrega* (*province de Lerida*) et *Contribution à l'étude de l'oligocène de la Catalogne*.

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre à la place devenue vacante, dans la Section de Physique, par le décès de M. *Pierre Curie*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56 :

M. D. Gernez	obtient	. . . .	37	suffrages,
M. Bouty	»	. . . .	15	»
M. André Broca	»	. . . .	3	»
M. Pellat	»	. . . .	1	»

M. **D. Gernez**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

CORRESPONDANCE.

M. le **Président de l'Association internationale pour l'étude des régions polaires** adresse divers documents imprimés relatifs au Congrès international qui se tiendra à Bruxelles au mois de septembre 1906 et invite les Membres de l'Académie à participer aux travaux de ce Congrès.

(Renvoi à la Commission précédemment nommée qui comprend : M. le Président, les Membres de la Section de Géographie et Navigation, MM. Darboux et de Lapparent.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'Ouvrage suivant :

L'âge des derniers volcans de la France, par Marcellin Boule. (Présenté par M. Gaudry.)

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur la déformation de certaines surfaces tétraédrales*. Note de M. G. Tzitzéica.

On peut réduire l'élément linéaire de la surface

$$A x^{\frac{2}{3}} + B y^{\frac{2}{3}} + C z^{\frac{2}{3}} = 1 \tag{1}$$

à l'une des deux formes suivantes :

$$ds^2 = u\,du^2 + 2m\,du\,dv + v\,dv^2 \qquad (m = \text{const.}), \tag{2}$$
$$ds^2 = v\,du^2 + 2u\,du\,dv + dv^2, \tag{3}$$

selon que

$$A^{\frac{3}{2}} + B^{\frac{3}{2}} + C^{\frac{3}{2}} \neq 0 \qquad \text{ou} \qquad = 0.$$

Occupons-nous de chacun de ces éléments linéaires.

1. Si l'on change dans (2) u en $\frac{1}{u}$, on trouve

$$ds^2 = \frac{1}{u^3}du^2 - 2m\frac{1}{u^2}du\,dv + v\,dv^2.$$

Soit S une surface ayant cet élément linéaire, $M(x, y, z)$ un de ses points. Posons

$$x_1 = \frac{\partial x}{\partial v}, \qquad y_1 = \frac{\partial y}{\partial v}, \qquad z_1 = \frac{\partial z}{\partial v};$$
$$x_2 = u^{\frac{3}{2}}\frac{\partial x}{\partial u}, \qquad y_2 = u^{\frac{3}{2}}\frac{\partial y}{\partial u}, \qquad z_2 = u^{\frac{3}{2}}\frac{\partial z}{\partial u}.$$

Le point (x_1, y_1, z_1) décrit une surface S_1, dont x_2, y_2, z_2 sont les cosinus de la normale. Il est aisé de prouver que S_1 est une surface à courbure totale constante et que u et v ont des significations géométriques simples. Il résulte de là que *la déformation des surfaces* (1) *ayant un élément* (2) *se réduit à la recherche des surfaces à courbure totale constante.*

2. Si l'on remplace dans (3) $v + \frac{u^2}{2}$ par u et u par $v\sqrt{2}$, on trouve

$$ds^2 = du^2 + 2(u - 3v^2)\,dv^2,$$

dont la déformation se ramène (DARBOUX, *Théorie des surfaces*, t. IV, p. 326) à la recherche des surfaces pour lesquelles on a

$$\rho + \rho' = 4p, \tag{4}$$

ρ et ρ' étant les rayons principaux de courbure et p la distance de l'origine au plan tangent, ce qui conduit à l'équation de Laplace

$$\frac{\partial^2 p}{\partial \alpha\, \partial \beta} = -\frac{6p}{(1+\alpha\beta)^2}$$

intégrable. Cependant, il n'est peut-être pas sans intérêt de remarquer que les surfaces (4) se ramènent aux surfaces minima. Remplaçons en effet p par $p^{\frac{1}{3}}$, le plan tangent restant parallèle, on trouvera que les surfaces transformées vérifient la relation

$$\rho + \rho' = -\frac{8q}{p}, \tag{5}$$

$2q$ étant comme d'habitude le carré de la distance d'un point de la surface à l'origine. Enfin *la podaire d'une surface* (5) *est une surface minima.*

GÉOMÉTRIE. — *Un théorème sur les surfaces algébriques d'ordre n.* Note de M. G.-B. GUCCIA, présentée par M. Émile Picard.

1. Soit F_n une surface algébrique, quelconque, d'ordre n. Fixons arbitrairement dans l'espace : 1° un point P; 2° un plan Π_2, ne passant pas par P. Soient Π_1 le plan tangent en P à la surface unique du faisceau (F_n, Π^n), qui passe par P; Π_3 le plan polaire de P par rapport à F_n. Un quatrième plan, Π_4, sera déterminé par la construction suivante : le faisceau (F_n, K_n) (où K_n désigne le cône de sommet P passant par la courbe intersection de Π_2 avec F_n) contient une surface qui se décompose en Π_2 et en une surface d'ordre $n-1$: F_{n-1} [passant par la courbe gauche d'ordre $n(n-1)$ intersection résiduelle de F_n avec K_n]. De même, le faisceau (F_{n-1}, K_{n-1}) (où K_{n-1} désigne le cône de sommet P passant par la courbe intersection de Π_2 avec F_{n-1}) contient une surface qui se décompose en Π_2 et en une

surface d'ordre $n-2$: F_{n-2}, etc. On détermine ainsi $n-1$ surfaces : F_{n-1}, F_{n-2}, ..., $F_{n-(n-1)}$, dont la dernière est un plan $F_{n-(n-1)} \equiv \Pi_4$.

Cela posé, il y a la proposition suivante :

Le point P *et le plan* Π_2 *étant arbitrairement fixés dans l'espace* : 1° *les quatre plans* Π_1, Π_2, Π_3, Π_4 *passent par une même droite;* 2° *leur rapport anharmonique est constant et égal à* n.

En effet, le point P et le plan Π_2 étant arbitrairement fixés dans l'espace, soit $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = 0$ un tétraèdre de référence dont un des sommets, $x_1 = x_2 = x_3 = 0$, coïncide avec P et la face opposée, $x_4 = 0$, avec Π_2. L'équation de la surface F_n pouvant être ramenée à la forme

$$F_n \equiv x_4^n \varphi_0 + x_4^{n-1} \varphi_1 + \ldots + x_4 \varphi_{n-1} + \varphi_n = 0,$$

φ_0 étant une constante et φ_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ un polynome homogène de degré i en x_1, x_2, x_3, l'on trouve

$$\Pi_1 \equiv \varphi_1 = 0, \qquad \Pi_2 \equiv x_4 = 0,$$
$$\Pi_3 \equiv \varphi_1 + n\varphi_0 x_4 = 0, \qquad \Pi_4 \equiv \varphi_1 + \varphi_0 x_4 = 0;$$

d'où l'on reconnaît immédiatement que les quatre plans Π_1, Π_2, Π_3, Π_4 passent par une même droite $(\varphi_1 = x_4 = 0)$ et que leur rapport anharmonique est égal à $\frac{n\varphi_0}{\varphi_0} = n$. C. Q. F. D.

Pour $n = 2$ (quadrique), on voit en particulier que : *les quatre plans* Π_1, Π_3, Π_2, Π_4, *ainsi que les quatre plans* Π_3, Π_1, Π_2, Π_4 *sont en* situation harmonique.

Le théorème que nous venons de démontrer et celui que l'on déduit par dualité (au moyen desquels les invariants numériques *ordre* et *classe* d'une surface sont exprimés respectivement comme *rapports anharmoniques* de quatre plans d'un faisceau et de quatre points en ligne droite, bien déterminés) donnent lieu à plusieurs déductions et applications dans la théorie des surfaces algébriques. D'autre part, leur généralisation dans la géométrie à $d\ (> 3)$ dimensions n'offre aucune difficulté [1].

2. Bornons-nous à l'examen du cas particulier où l'on suppose que P coïncide en un point $(r)^{\text{ple}}$ $(r < n-1)$ de la surface donnée. Écrivons $F_n^{(r)}$ à la place de F_n et Π à la place de Π_2. Soient : K_r le cône tangent en P à la surface $F_n^{(r)}$; K_{r+1} le cône tangent en P à la surface, unique, du fais-

---

[1] Pour $d = 2$, *voir* ma Note précédente, dans ces *Comptes rendus*, t. CXLII, séance du 5 juin 1906.

ceau $(F_n^{(r)}, K_r, \Pi^{n-r})$, qui a un point $(r+1)^{ple}$ en P; $M_{r+1}^{(r)}$ la $(n-r-1)^{\text{ième}}$ polaire de P par rapport à $F_n^{(r)}$. Le faisceau $(F_n^{(r)}, L_n)$ (L_n étant le cône de sommet P passant par la courbe intersection de Π avec $F_n^{(r)}$), contient une surface qui se décompose en Π et en une surface d'ordre $n-1$, $F_{n-1}^{(r)}$ [passant par la courbe gauche d'ordre $n(n-1)$ intersection résiduelle de $F_n^{(r)}$ avec L_n]. De même, le faisceau $(F_{n-1}^{(r)}, L_{n-1})$ (L_{n-1} étant le cône de sommet P passant par la courbe intersection de Π avec $F_{n-1}^{(r)}$), contient une surface qui se décompose en Π et en une surface d'ordre $n-2$, $F_{n-2}^{(r)}$, etc. On détermine ainsi $n-r-1$ surfaces, $F_{n-1}^{(r)}, F_{n-2}^{(r)}, \ldots, F_{n-(n-r-1)}^{(r)}$, dont la dernière,

$$F_{n-(n-r-1)}^{(r)} \equiv F_{r+1}^{(r)},$$

est une surface monoïde d'ordre $r+1$.

Cela posé, voici la proposition qne l'on a dans ce cas particulier :

Le plan Π étant arbitrairement fixé dans l'espace : 1° les quatre surfaces d'ordre $r+1$: K_{r+1}, ΠK_r, $M_{r+1}^{(r)}$, $F_{r+1}^{(r)}$ appartiennent à un même faisceau; 2° leur rapport anharmonique est égal à $n-r$.

En effet, le plan Π étant arbitrairement fixé dans l'espace, soit

$$x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = 0$$

un tétraèdre de référence dont un des sommets, $x_1 = x_2 = x_3 = 0$, est en P et la face opposée, $x_4 = 0$, en Π. L'équation de la surface donnée $F_n^{(r)}$ pouvant être ramenée à la forme

$$(\alpha) \qquad F_n^{(r)} \equiv x_4^{n-r}\varphi_r + x_4^{n-r-1}\varphi_{r+1} + \ldots + x_4\varphi_{n-1} + \varphi_n = 0,$$

$\varphi_i (i = r, r+1, \ldots, n)$ étant un polynome homogène de degré i en x_1, x_2, x_3, on trouve tout de suite

$$K_{r+1} \equiv \varphi_{r+1} = 0, \qquad \Pi K_r \equiv x_4\varphi_r = 0,$$
$$M_{r+1}^{(r)} \equiv \varphi_{r+1} + (n-r)x_4\varphi_r = 0, \qquad F_{r+1}^{(r)} \equiv \varphi_{r+1} + x_4\varphi_r = 0;$$

d'où l'on déduit immédiatement que les quatre surfaces d'ordre $r+1$, K_{r+1}, ΠK_r, $M_{r+1}^{(r)}$, $F_{r+1}^{(r)}$ appartiennent à un même faisceau et que leur rapport anharmonique est égal à $n-r$. C. Q. F. D.

Pour $r = n-2$ on a, en particulier, cet autre énoncé :

Les quatre surfaces d'ordre $n-1$: K_{n-1}, $M_{n-1}^{(n-2)}$, ΠK_{n-2}, $F_{n-1}^{(n-2)}$, ainsi que

$$M_{n-1}^{(n-2)}, \quad K_{n-1}, \quad \Pi K_{n-2}, \quad F_{n-1}^{(n-2)}$$

sont en situation harmonique.

3. Ailleurs [*Rendiconti* de Palerme, t. XVI (1902), p. 286-293], j'ai appelé 1ère, 2e, ..., $(n-r-1)^{\text{ième}}$ *conjointe de deuxième espèce* de la surface donnée $F_n^{(r)}$, par rapport au point P et à un plan quelconque Π de l'espace, respectivement les $n-r-1$ surfaces (d'ordre $n-1$, $n-2$, ..., $r+1$), $F_{n-1}^{(r)}, F_{n-2}^{(r)}, \ldots, F_{r+1}^{(r)}$ que nous venons de déterminer dans le numéro précédent, et 1ère, 2e, ..., $(n-r-1)^{\text{ième}}$ *conjointe de première espèce* de $F_n^{(r)}$ par rapport à P et à Π, respectivement les $n-r-1$ surfaces (du même ordre n), $F_n^{(r+1)}$, $F_n^{(r+2)}$, ..., $F_n^{(n-1)}$ que l'on déduit de $F_n^{(r)}$ par le procédé suivant : Le faisceau $(F_n^{(r)}, K_r\Pi^{n-r})$ (K_r étant le cône tangent en P à la surface $F_n^{(r)}$) contient une, et une seule, surface douée d'un point $(r+1)^{\text{ple}}$ en P : $F_n^{(r+1)}$. De même, le faisceau $(F_n^{(r+1)}, K_{r+1}\Pi^{n-r-1})$ (K_{r+1} étant le cône tangent en P à la surface $F_n^{(r+1)}$) contient une, et une seule, surface douée d'un point $(r+2)^{\text{ple}}$ en P : $F_n^{(r+2)}$. Et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on parvienne à la surface monoïde $F_n^{[r+(n-r-1)]} \equiv F_n^{(n-1)}$.

Pour $r=0$, il faut sous-entendre, dans ces deux définitions, que P soit un point quelconque du plan.

Les surfaces conjointes des deux espèces jouissent de plusieurs propriétés géométriques, dont j'ai déjà fait connaître quelques-unes dans la Note citée. Pour ce qui concerne les cônes K et L, dont il est question plus haut, a lieu la propriété suivante, $K_i \equiv L_i$.

Enfin, la surface donnée $F_n^{(r)}$, étant représentée par l'équation (α), d'après les précédentes constructions géométriques, on trouve tout de suite pour les $n-r-1$ surfaces conjointes de *première* et de *deuxième* espèce, par rapport au point $P(x_1=x_2=x_3=0)$ et au plan $\Pi(x_4=0)$, respectivement les équations suivantes :

$$F_n^{(r+i)} \equiv x_4^{n-r-i}\varphi_{r+i} + x_4^{n-r-i-1}\varphi_{r+i+1} + \ldots + x_4\varphi_{n-1} + \varphi_n = 0$$
$$F_{n-i}^{(r)} \equiv x_4^{n-r-i}\varphi_r + x_4^{n-r-i-1}\varphi_{r+1} + \ldots + x_4\varphi_{n-i-1} + \varphi_{n-i} = 0$$
$$(i=1, 2, \ldots, n-r-1, \quad r \geqq 0).$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles du deuxième ordre et du premier degré dont l'intégrale générale est uniforme.* Note de M. GAMBIER, présentée par M. Painlevé.

J'achève dans cette Note l'énumération des équations

$$y'' = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{y'^2}{y} + B(y, x)\,y' + C(y, x)$$

à points critiques fixes.

Les cas qui restent à traiter sont ceux où $n=2$, 3 ou 5, lesquels fournissent 10 types nouveaux à joindre aux 4 types de la Note précédente (*Comptes rendus*, 18 juin 1906).

Cinquième type : $n=2,\ c=0,\ h=0,\ d=\frac{a^2}{2}$. — Ces conditions entraînent $g=0$. L'équation se ramène *algébriquement* à l'un des types

$$\eta''=-\frac{5m}{2}\eta'+6\eta^2-\eta\left[m'+\frac{3m^2}{2}\right],$$
$$\eta''=\frac{m'}{2m}\eta+m\left[6\eta^2-\frac{1}{2}\right],$$
$$\eta''=6\eta^2+\xi$$

par une substitution

$$\left\{\begin{array}{l} y'=y^2+(r+q)y-12s\eta+\dfrac{(q+2r)(3r-q)}{25}+\dfrac{q'+2r'}{5},\\ \xi=t(x).\end{array}\right.$$

Sixième type : $n=2;\ c=0,\ h\neq 0,\ d=\frac{a^2}{2}$. — Ces conditions entraînent $g=0;\ b=\frac{h'}{2h}$:

$$y''=\frac{y'^2}{2y}+yy'+\frac{q'}{2q}y'+\frac{y^3}{2}+ry^2+\left[\frac{q''}{2q}-\frac{5q'^2}{8q^2}+r'+\frac{r^2}{2}\right]y+\frac{q}{y};$$

q et r sont liés par une relation analogue à celle du type précédent et une substitution toute semblable ramène aux mêmes équations.

Septième type : $n=2;\ a=0,\ d\neq 0;\ c=0,\ h=0$. — Ces conditions entraînent $g=0$.

Si $e=0$ on a deux équations déjà rencontrées en étudiant $n=4$:

$$y''=\frac{y'^2}{2y}+2qy'+\frac{3}{2}y^3+\left(q'-\frac{3q^2}{2}\right)y,$$
$$y''=\frac{y'^2}{2y}+\frac{q'}{2q}y'+\frac{3q}{2}(y^3+4y).$$

Si $e\neq 0$, deux équations dont la première se ramène aux fonctions elliptiques et la seconde fournit la transcendante nouvelle signalée :

$$y''=\frac{y'^2}{2y}+\frac{q'}{2q}y'+q\left(\frac{3}{2}y^3+4y^2+2\alpha y\right),$$
$$y''=\frac{y'^2}{2y}+\frac{3}{2}y^3+4xy^2+2(x^2-\alpha)y.$$

Huitième type : $n=2$, $a=0$, $d\neq 0$; $c=0$, $h\neq 0$. — Ces conditions entraînent $g=0$, $b=\frac{h'}{2h}$.

Si $e=0$, on retrouve une équation obtenue pour $n=4$:

$$y''=\frac{y'^2}{2y}+\frac{q'}{2q}y'+q\left(\frac{3}{2}y^3+\alpha y+\frac{1}{2y}\right).$$

Si $e\neq 0$, on a deux équations jouissant des mêmes propriétés que les correspondantes du numéro précédent

$$y''=\frac{y'^2}{2y}+\frac{q'}{2q}y'+q\left[\frac{3}{2}y^3+4\alpha y^2+2\beta y+\frac{1}{y}\right],$$
$$y''=\frac{y'^2}{2y}+\frac{3}{2}y^3+4xy^2+2(x^2-\alpha)y+\frac{1}{\beta y}.$$

Neuvième type : $n=2$; $a=0$, $d=0$; $c=0$, $h\neq 0$. — Ces conditions entraînent $g=0$, $b=\frac{h'}{2h}$.

Si $e=0$, on retrouve une équation obtenue pour $n=4$:

$$y''=\frac{y'^2}{2y}+\frac{h'}{2h}y'+fy+\frac{h}{y}.$$

Si $e=0$, on obtient deux équations

$$y''=\frac{y'^2}{2y}+\frac{q'}{2q}y'+q\left[y^2+\alpha y+\frac{1}{y}\right],$$
$$y''=\frac{y'^2}{2y}+y^2+\alpha xy+\frac{1}{y},$$

dont la première s'intègre par les fonctions elliptiques et la seconde se ramène à la transcendante $\eta''=2\eta^3+\xi\eta+\alpha$.

Dixième type : $n=2$; $d=-\frac{a^2}{8}$; $c=0$, $h\neq 0$. — Ces conditions entraînent $g=0$, $b=\frac{h'}{2h}$:

$$y''=\frac{y'^2}{2y}+qyy'-\frac{q^2}{8}y^3+\frac{q'}{2}y^2+fy-\frac{1}{2y}.$$

Cette équation est somme toute un cas particulier du quatrième type, sur lequel je reviendrai ultérieurement.

Onzième type : $n=3$, $d=\frac{3a^2}{2}$; $c=0$, $h=0$. — Ces conditions entraî-

nent $g = 0$:

$$y'' = \frac{2}{3}\frac{y'^2}{y} + \frac{yy'}{3} + qy' + \frac{y^3}{6} + ry^2 + \left[q' + 2r' + \frac{2(q+2r)(r-q)}{3}\right]y;$$

q et r vérifient une relation analogue à celle du cinquième type; une substitution semblable

$$\begin{cases} y' = \frac{y^2}{2} + (q+2r)y - 12s\eta^2, \\ \xi = t(x) \end{cases}$$

ramène l'équation à l'un des types

$$\eta'' = -3m\eta' + 2\eta^3 - \eta[m' + 2m^2],$$
$$\eta'' = \frac{m'}{2m}\eta' + m[2\eta^3 + \eta],$$
$$\eta'' = 2\eta^3 + \xi\eta.$$

Douzième type : $n = 3$, $d = \frac{3a^2}{2}$, $h = -3c^2$. — Il se passe ici des circonstances analogues à celles du numéro précédent; une substitution analogue ramène soit aux trois mêmes équations, soit à

$$\eta'' = \frac{m'}{2m}\eta' + m[2\eta^3 + \alpha\eta + 1],$$
$$\eta'' = 2\eta^3 + \xi\eta + \alpha.$$

Treizième type : $n = 5$, $d = 5a^2$, $c = 0$, $h = 0$. — Ces conditions entraînent $g = 0$.

Quatorzième type : $n = 5$, $d = 5a^2$, $h = -\frac{5c^2}{9}$. — Ces deux types s'intègrent par les fonctions elliptiques.

NAVIGATION. — *Diminution de la vitesse et changement d'assiette des navires par l'action réflexe de l'eau sur le fond.* Note de M. E. **Fournier**, présentée par M. Bertin.

De récentes observations ont révélé que la vitesse et l'assiette longitudinale des navires sont troublées par l'action réflexe de l'eau sur le fond, quand la profondeur des bases sur lesquelles on les mesure est insuffisante. C'est l'explication de ce phénomène et la détermination de la profondeur

limite H qu'il peut atteindre, selon la profondeur de carène et la vitesse des bâtiments, que j'ai tenté de donner dans cette Note.

Considérons, pour faciliter l'exposition du sujet, un navire flottant, fixé et orienté dans le lit d'un courant de vitesse v. Les filets liquides s'infléchissent par réactions, en se heurtant à sa carène sous la charge du courant. Les plus élevés sont rejetés par cette réaction vers la surface libre qu'ils dénivellent, et les autres s'engouffrent, au contraire, vers le fond, autour et au-dessous de cet obstacle. Il en résulte une accélération de ceux-ci par le resserrement de la section de débit du courant, et dont le maximum est atteint, à la fois dans tous les niveaux, au-dessous du maître couple, dans le prolongement du plan vertical de symétrie du navire.

Le maximum absolu de cette accélération a lieu dans le plus élevé des filets descendants, après une double inflexion, dans le plan vertical de symétrie, l'amenant, de son sommet supérieur de profondeur, z_0, jusqu'à son sommet inférieur d'une profondeur, h, égale à celle du maître couple immergé. C'est sur ce sommet que les molécules liquides de ce filet, seulement alors affranchies de tout obstacle à leur cours naturel, reprennent le parallélisme, l'horizontalité et l'uniformité de leur translation, en acquérant, par réaction impulsive, une vitesse limite V plus grande que la vitesse translatoire v du courant.

Dans ces conditions : la variation de la pression est nulle, le long de ce sommet horizontal inférieur et, à cause de l'uniformité de l'écoulement qui s'y produit, la réaction impulsive qui entraîne les molécules liquides et les résistances qui lui sont opposées s'y font équilibre. La formule de Bernoulli s'y réduit alors à son seul terme relatif à l'abaissement, $h - z_0$, du niveau, du sommet supérieur au sommet inférieur du filet principal considéré. Elle est donc

$$\frac{1}{2}\frac{\rho}{g}(V^2 - v^2) = \rho(h - z_0), \tag{1}$$

ρ étant la densité de l'eau.

Dans le même plan vertical de symétrie, les autres filets plus bas, se modelant sur celui-ci, s'infléchissent de même, de l'un à l'autre, jusqu'à une profondeur H, telle que l'écoulement de l'eau y soit assuré, depuis sa section extérieure, de hauteur H, jusqu'à sa section intérieure, de hauteur $H - h$, avec un débit constant, $Hv = (H - h)\frac{V + v}{2}$. Or, de cette égalité, on déduit la relation

$$H = h\frac{V + v}{V - v}. \tag{2}$$

En éliminant V entre cette équation et la précédente (1), on obtient alors l'expression cherchée

$$(3) \qquad H = h\frac{\sqrt{1+\frac{2g(h-z_0)}{v^2}}+1}{\sqrt{1+\frac{2g(h-v_0)}{v^2}}-1},$$

qui croît avec v jusqu'à l'infini, et avec z_0 jusqu'à la limite de cet élément. Dans cette formule, z_0 représente la profondeur immergée du centre de figure du maître-couple, comprise, sur tous les navires, entre $\frac{h}{3}$ et $\frac{h}{2}$, car c'est à ce point que l'on doit supposer appliquée la résultante horizontale des impulsions de l'eau qui se trouve équilibrée, dans la translation uniforme du courant, par celle des réactions antagonistes de la carène déviant les filets liquides au-dessus et au-dessous de la direction de cette résultante.

Il était intéressant de donner à la formule théorique (3) la consécration expérimentale. Or, je n'ai pu me procurer, à cet effet, que le résultat d'une seule expérience, que je dois à une Communication de M. Bertin. On a déduit, par comparaison, de mesures précises faites en Italie, que notre croiseur rapide, le *Jurien de la Gravière,* devait sentir, à la vitesse de 23 nœuds, l'action réflexe de l'eau sur le fond, jusqu'à une profondeur de 60^m environ. En appliquant la formule (3) à ce cas, on devait donc obtenir une valeur voisine de cette profondeur, mais nécessairement plus grande. Or, en calculant, par la formule (3), avec les caractéristiques de ce croiseur : $h = 5^m,7$; $z_0 = 2^m,39$, pour $z_0 = 0,42h$; on obtient la limite

$$H = 68^m,4,$$

satisfaisant, en effet, à ces conditions.

Il est facile de se rendre compte que l'accélération horizontale acquise par les filets liquides, au-dessous du maître-couple, tend à diminuer, au delà, leur angle de redressement vers la surface libre sous l'effort de succion de l'arrière de la carène qui les sollicite dans ce sens, et cela d'autant plus que cette accélération, $V - v$, est plus grande et augmente ainsi la profondeur H. Or, il en résulte un effet nuisible au remplacement de l'eau et accroissant donc, en augmentant la dépression à l'arrière du navire, la charge du courant sur sa carène. On voit, en outre, qui si les filets descendants, les plus bas, rencontrent le sol avant d'atteindre leur profondeur limite, la vitesse de débit du courant, plus resserré entre cet obstacle à leur inflexion et le dessous de la carène, augmente en conséquence de

ce resserrement. De plus, en se réfléchissant au choc sur le fond, ces filets se redressent plus brusquement, par réaction verticale, vers la surface libre où ils grossissent, par une partie de leurs apports, la vague d'étambot, et en la rapprochant du maître-couple, en même temps qu'ils soulèvent ainsi davantage l'arrière du navire, ce qui fait plonger, au contraire, son avant et augmente la charge du courant sur sa carène.

Ces résultats s'appliquent évidemment aussi au cas d'un navire en marche dans une eau tranquille.

Le soulèvement de l'arrière d'un navire en marche, par action réflexe, sur le fond, du courant rétrograde qu'il détermine au-dessous de lui par la réaction de la résistance de l'eau, est à signaler aux commandants des navires sous-marins, car il est de nature à contrecarrer l'effort de redressement antagoniste du gouvernail de plongée, quand ces petits bâtiments, après avoir obliqué trop rapidement et trop en pointe vers le fond, veulent arrêter leur descente, ou revenir vers la surface. Dans ce cas, en effet, cette action réflexe est d'autant plus redoutable pour eux qu'elle s'accroît progressivement, dans leur plongée, à mesure qu'ils se rapprochent du fond où elle prend point d'appui. C'est ainsi qu'on peut s'expliquer certains faits jusqu'ici incompréhensibles et notamment le grave accident qui faillit arriver à un de nos submersibles, le *Silure*, qui, il y a trois ans, a été entraîné, malgré lui, sur une inclinaison croissante, de 40 mètres vers le fond, dans une plongée rapide trop en pointe, sans pouvoir arriver à arrêter sa descente avec son gouvernail horizontal. Ce bâtiment n'a rénssi à éviter une catastrophe qu'en se délestant brusquement de son poids de sécurité et en stoppant son moteur, ce qui lui permit de revenir en surface.

ÉLECTRICITÉ. — *Étude simplifiée des effets de capacité des lignes à courants alternatifs.* Note de M. A. Blondel, présentée par M. Mascart.

Dans une précédente Note [1] j'ai montré comment le régime des courants alternatifs en chaque point de la ligne peut être obtenu par la superposition de deux épures relatives respectivement à la marche à vide et au fonctionnement en court-circuit. J'ai représenté ce dernier dans deux hypothèses : l'une correspondant à un décalage nul du courant à l'arrivée

(1) *Comptes rendus*, 7 mai 1906. *Erratum :* aux expressions de I et J ajouter le facteur $e^{j\gamma}$.

(courbe P des I_1 tracée en traits pleins), l'autre à un décalage $\varphi_1 = 37^\circ$ ($\cos\varphi_1 = 0,80$) du même courant (courbe P_{φ_1} des I_1 tracée en traits pointillés). Les courbes Q_{φ_1} et P_{φ_1} sont obtenues simplement en faisant tourner de 37° les axes XOY.

L'épure se rapportait à une transmission triphasée projetée de 1000^{km} débitant à l'arrivée un courant I_1 de 100 ampères par phase, à 25 périodes sous une tension étoilée U_1 de 60000 volts (correspondant à 103900 volts entre fils). Les trois conducteurs câblés de la ligne ont chacun 83$^{mm^2}$, sous 11^{mm},6 de diamètre extérieur; leur écartement est de 2^m,50, et leur hauteur moyenne, 6^m au-dessus du sol. Les constantes kilométriques de chaque conducteur sont $r = 0,215$ ohm; $l = 1,2632$ millihenry; $c = 0,29257$ ohm; g a été pris égal à zéro, vu sa faible valeur, et à défaut de chiffres d'expérience. On en a déduit : $a = 0,000229605$; $b = 0,000524334$; $m = 511,12$; $\gamma = 23°38'55''$. On lit sur l'épure toutes les valeurs intéressantes des tensions et courants, obtenus par exemple tous les 100^{km}. Notamment au point 1000^{km} (départ), on obtient le régime à *fournir* par l'usine génératrice :

	Pour $\cos\varphi_1 = 1$ ($\varphi_1 = 0$).	Pour $\cos\varphi_1 = 0,80$ ($\varphi_1 = 37°$).
Tension résultante.............	$U_0 = 77\,800^{volts}$	$U'_0 = 81\,600^{amp}$
Courant résultant..............	$I_0 = 115^{amp}$	$I'_0 = 78^{amp}$
Projection de I_0 sur U_0 ou U'_0..	$107^{amp},5$	$77^{amp},5$
Facteur de puissance $\cos\varphi_0$.....	0,93	0,99
Puissance $U_0I_0\cos\varphi_0$..........	25090^{kw}	18972^{kw}
Puissance $U_1I_1\cos\varphi_1$...........	18000^{kw}	14400^{kw}
Rendement de la transmission..	0,72	0,76

On remarquera sur l'épure que (pour $g = 0$) la courbe ON s'écarte peu de sa tangente à l'origine, perpendiculaire à OX; de même la courbe OQ s'écarte peu de la forme rectiligne et sa tangente à l'origine fait, avec OY, un angle égal à 2γ.

Cela m'a conduit à rechercher, d'une manière plus générale, pour $g > 0$, des expressions approchées des différents vecteurs figurant dans l'épure et de leurs projections intéressantes, sous forme de courtes séries ordonnées par rapport aux valeurs croissantes de la distance x, prise comme variable. En posant pour simplifier :

$$p = \omega^2 lc - gr, \tag{1}$$

$$q = \omega cr + \omega lg, \tag{2}$$

j'ai trouvé ainsi les expressions suivantes :

Valeurs approchées. Valeurs exactes.

(3) Vecteur...... $\mathrm{OM} = U_1\left(1 - \frac{p}{2}x^2\right) + \ldots\ldots\ldots\ldots = U_1\sqrt{\frac{\mathrm{coh}\,2ax + \cos 2bx}{2}}$

(4) Projection sur $\mathrm{OX}_0 = U_1\left(1 - \frac{p}{2}x^2\right) + \ldots\ldots\ldots\ldots$

(5) Projection sur $OY_0 = U_1 \times \frac{q}{2} x^2 \left(1 - \frac{p}{6} x^2\right) + \ldots\ldots$,

(6) Vecteur...... $ON = U_1 \sqrt{g^2 + \omega^2 c^2}\, x \left(1 - \frac{p}{6} x^2\right) + \ldots = \frac{U_1}{m} \sqrt{\frac{\operatorname{coh} 2ax - \cos 2bx}{2}}$

(7) Projection sur $OX_0 = U_1 \left(gx - \frac{pg + q\omega c}{6} x^3\right) + \ldots$,

(8) » $OY_0 = U_1 \left(\omega c x - \frac{\omega p - gp}{6} x^3\right) + \ldots$.

(9) Vecteur...... $OQ_{\varphi_1} = I_1 z x \left(1 - \frac{p}{6} x^2\right) + \ldots\ldots\ldots = m I_1 \sqrt{\frac{\operatorname{coh} 2ax - \cos 2bx}{2}}$

(10) Projection sur $OX_{\varphi_1} = I_1 \left(rx - \frac{pr + q\omega l}{6} x^3\right) + \ldots$.

(11) » $OY_{\varphi_1} = I_1 \left(\omega l x - \frac{\omega l p - rq}{6} x^3\right) + \ldots$.

Je n'indique que les expressions utiles pour les calculs usuels. Quant au vecteur OP_{φ_1} et à ses projections, les expressions sont les mêmes que pour OM en remplaçant U_1 par I_1.

A ces expressions, il est intéressant pour les applications d'ajouter celles des angles suivants :

Valeurs exactes. Valeurs approchées.

(12) $\widehat{MOX_0} = \operatorname{arc\,tang} \operatorname{tangh} ax \operatorname{tang} bx \ldots\ldots = \operatorname{arc\,tang}\left[\frac{q}{2} x^2 \left(1 + \frac{p}{3} x^2\right)\right] + \ldots$

(13) $\widehat{NOP_{\varphi_1}} = \pi - \operatorname{arc\,tang} \frac{\sin 2bx}{\operatorname{sih} 2ax} - \varphi_1 - \gamma$

(14) $\widehat{MOQ_{\varphi_1}} = \pi - \operatorname{arc\,tang} \frac{\sin 2bx}{\operatorname{sih} 2ax} + \varphi_1 + \gamma$

(15) $\widehat{XOQ} = \widehat{X_{\varphi_1} O Q_{\varphi_1}} = \operatorname{arc\,tang} \frac{\operatorname{tang} bx}{\operatorname{tangh} ax} - \gamma \ldots\ldots = \operatorname{arc\,tang} \frac{6\omega l - (\omega l p - rq) x^2}{6r - (pr + \omega l q) x^2} + \ldots$

(16) $NOX_0 = \operatorname{arc\,tang} \frac{\operatorname{tang} bx}{\operatorname{tangh} ax} + \gamma \ldots\ldots = \operatorname{arc\,tang} \frac{6\omega c - (\omega c p - gq) x^2}{6g - (gp + \omega c q) x^2} + \ldots$.

Ces valeurs des vecteurs et des angles permettent d'effectuer rapidement les calculs des vecteurs résultants par les formules :

$$\overline{Q_{\varphi_1} M}^2 = \overline{Q_{\varphi_1} O}^2 + \overline{OM}^2 + \overline{2 OQ_{\varphi_1} OM} \cos \widehat{Q_{\varphi_1} OM},$$
$$\overline{P_{\varphi_1} N} = \overline{P_{\varphi_1} O}^2 + \overline{ON}^2 - \overline{2 OP_{\varphi_1} ON} \cos \widehat{NOP_{\varphi_1}}.$$

Elles permettent aussi de remplacer dans les calculs le vecteur OQ par

ses projections, en remplaçant simplement les valeurs rx et $\omega l x$ qu'auraient la résistance et l'inductance pour une ligne sans capacité par les valeurs corrigées des équations (10) et (11). Le calcul graphique des effets d'impédance des lignes présentant de la capacité peut alors se faire, au moyen de ces corrections de r et de ωl, *comme pour les lignes sans capacité*, en ajoutant en outre, au vecteur U_1 de la tension à l'arrivée un petit segment correctif X_0M dont les projections se déduisent des valeurs données plus haut pour les projections de OM : (4) et (5).

Ces formules approchées, qui dispensent des calculs de a et b et de l'emploi des fonctions hyperboliques, donnent des résultats très suffisamment exacts pour toutes les lignes aériennes ordinaires dont la longueur ne dépasse pas 500^{km} et pour les lignes souterraines usuelles jusqu'à 50^{km}; au delà, il vaut mieux employer les formules complètes ou les expressions plus simples données dans ma précédente Communication, et rapportées à des axes auxiliaires.

OPTIQUE. — *Photographie interférentielle; variation de l'incidence; lumière polarisée.* Note de M. **Ponsot**, présentée par M. Lippmann.

Je me suis proposé d'étudier expérimentalement les interférences de la lumière polarisée réfléchie sur une surface plane de mercure : ces interférences se produisant dans l'épaisseur d'une couche transparente de gélatinobromure d'argent, en contact, dans toute son étendue, avec la surface réfléchissante. C'est, en somme, répéter des expériences remarquables de Wiener, en utilisant, pour faire varier les conditions expérimentales, le dispositif de M. Lippmann pour la photographie interférentielle.

J'ai dû d'abord déterminer l'indice de réfraction de la gélatine, cette détermination a été faite avec le réfractomètre d'Abbe. L'indice de réfraction de la gélatine augmente avec la dessiccation de cette substance; par suite l'indice de la gélatine séchée à l'air libre dépend de l'état hygrométrique de l'air et de la température à laquelle elle est portée. J'ai obtenu des nombres variant entre 1,537 et 1,546; la gélatine étant séchée à l'air libre et à la température ambiante voisine de 14°. En incorporant à la gélatine du bromure d'argent et des substances sensibilisatrices, pour obtenir une émulsion isochromatique, je n'ai pas remarqué de variation certaine de l'indice.

Je rappellerai, à ce sujet, que Kirchner [1] avait trouvé dans ce cas : 1,532 pour une

---

(1) *Untersuchungen über die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen.* Iéna, 1903.

émulsion séchée à l'air, dans l'obscurité; 1,537 pour une émulsion séchée à l'air, mais brunie par une exposition suffisante à la lumière; 1,556 pour une même émulsion desséchée en présence de l'acide phosphorique, et 1,49 après un développement à l'amidol ayant rendu l'émulsion vert olive.

Dispositif expérimental. — Un faisceau de rayons lumineux (arc électrique) très peu convergent, est dirigé sur une fente rectiligne verticale au foyer principal d'une lentille convergente. Le faisceau de rayons parallèles qui en sort traverse normalement la surface d'un réseau sur verre ($\frac{1}{500}$ de millimètre); à quelques centimètres les rayons du premier spectre de diffraction, dispersés à gauche dans un plan horizontal, traversent l'objectif d'un appareil photographique et impressionnent une plaque sensible exposée au foyer (distance focale 36^{cm}). Le châssis portant cette plaque est mobile autour d'un axe horizontal. Pour polariser la lumière j'emploie un Foucault sur le trajet des rayons lumineux, en avant de la fente qui limite leur faisceau. Comme il ne s'agit pas de mesures, c'est à l'aide d'un prisme biréfringent placé sur le trajet des rayons lumineux sortant normalement du réseau que je rends vertical ou horizontal le plan de polarisation de la lumière ayant traversé le Foucault.

Expériences et résultats : 1° *Lumière non polarisée.* — Je prends des photographies du spectre sous l'incidence normale et en augmentant l'angle d'incidence, notamment pour une incidence de 45° dans l'air, ce qui correspond à un angle d'incidence i_1 dans la gélatine, voisin de 28°. Pour obtenir une incidence de 45° dans la gélatine, j'utilise un prisme rectangle isoscèle en crown-baryum (indice 1,55 lumière jaune); avec de la gélatine je fais adhérer sa face hypoténuse à la face nue de la plaque de verre dont l'autre face est recouverte de l'émulsion sensible : le châssis dans lequel est placée cette plaque étant incliné de 45° sur l'horizon, l'axe principal de l'objectif est normal à la face verticale du prisme.

L'examen, en lumière blanche, sous une incidence normale, des photographies obtenues montre que les couleurs du spectre sont déplacées vers le violet et d'autant plus que l'angle i_1 est plus grand. Lorsque i_1 est voisin de 28° le rouge ne commence que dans la région de la plaque qui a été impressionnée par le jaune; lorsque $i_1 = 45°$, le rouge ne commence que dans le bleu indigo. A sa gauche, dans la région impressionnée par les radiations les moins réfrangibles, on observe une plage, en général noir bleuâtre.

Ces résultats sont prévus par la théorie des interférences dans les lames minces : en un point impressionné par une radiation de longueur d'onde λ dans l'air, sous une incidence i_1, on aura, sous une incidence normale, un maximum lumineux pour une longueur d'onde λ', telle que

$$\lambda' = \lambda : \cos i_1.$$

Si l'on examine la photographie sous une incidence croissante, les couleurs se déplacent vers le rouge : sous une incidence de 45° dans l'air, la couleur vue en un point est celle de la région du spectre qui a impressionné la plaque sensible en ce point, sous la même incidence.

Ces résultats doivent être pris en considération pour le choix des objectifs à utiliser dans la photographie interférentielle, pour la distance à laquelle on doit se placer d'une photographie afin qu'on ait, autant que possible, la sensation des couleurs impressionnantes, pour la projection des photographies.

2° *Lumière polarisée.* — On observe des résultats identiques aux précédents avec la lumière polarisée, du moins en ce qui concerne le déplacement des couleurs spectrales : en outre, l'angle i_1 croissant :

Si la lumière est polarisée dans le plan d'incidence, les couleurs observées sont très brillantes, plus pures qu'avec la lumière non polarisée.

Si la lumière est polarisée dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence, les couleurs observées deviennent de plus en plus ternes, comme si elles étaient sur un fond réflecteur incolore ou légèrement jaune. *Sous l'incidence de 45° dans la gélatine, les couleurs ont disparu totalement :* il n'y a plus, à la place impressionnée par le spectre, qu'une teinte uniforme jaunâtre due à l'argent réfléchissant produit par le développement.

Le cliché, examiné par transparence, ne montre cependant aucune différence avec celui obtenu lorsque la lumière est polarisée dans le plan d'incidence. L'absence de couleurs est due à une répartition uniforme, dans la gélatine, de l'argent produit par le développement : la lumière incidente et la lumière réfléchie exerçant en tout point leur action d'une manière indépendante, en un mot n'interférant pas.

On sait quelle conclusion on tire de ce fait expérimental relativement à la direction de la vibration dans la lumière polarisée.

3° *Expériences sans miroir de mercure.* — Toutes les expériences précédentes ont été répétées en supprimant la surface réfléchissante de mercure ; les résultats obtenus ont été analogues : sous l'incidence $i_1 = 45°$ il y a réflexion totale sur la surface gélatine-air ; avec la lumière polarisée dans le plan d'incidence, la photographie du spectre donne de belles couleurs commençant dans la région impressionnée par le bleu ; dans l'autre cas, il n'y a pas de couleurs, mais une surface réfléchissante d'argent jaunâtre.

J'ai remarqué que, dans les mêmes conditions d'exposition et de lumière, les couleurs vues en un point d'une plaque ne sont pas les mêmes qu'avec

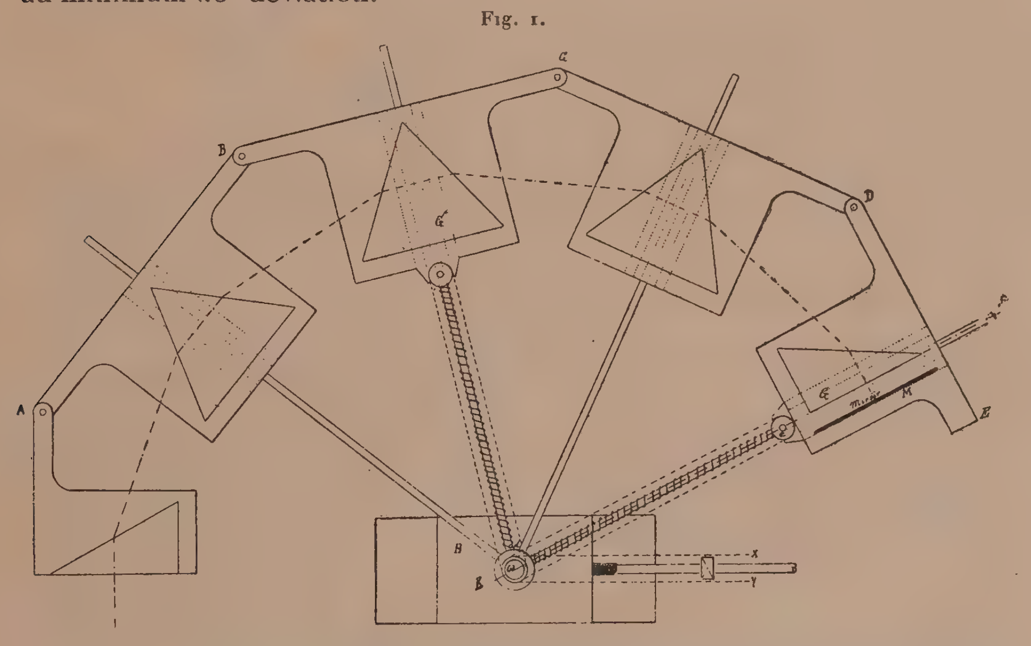
une surface réfléchissante de mercure [1]. Pour mettre ce fait en évidence, j'ai photographié un spectre dont la moitié inférieure seulement était réfléchie par le miroir mercuriel ; la discordance des couleurs est manifeste; elle est considérablement atténuée en recouvrant la photographie de benzine et d'un prisme d'un angle de 10°.

Il y a lieu d'étudier cette discordance avec la précision qui est possible en faisant varier les conditions expérimentales.

PHYSIQUE. — *Dispositif permettant de mettre simultanément plusieurs prismes au minimum de déviation.* Note de **P. Lambert**, présentée par M. Lippmann.

Ayant eu besoin de monter un spectroscope composé de trois prismes et de deux demi-prismes, dans lequel le rayon lumineux traversait une première fois le système, puis revenait en sens contraire après s'être réfléchi sur un miroir M (*fig.* 1), j'ai été amené à étudier la question de la mise au minimum de déviation.

Fig. 1.



On a proposé de nombreux mécanismes pour mettre simultanément

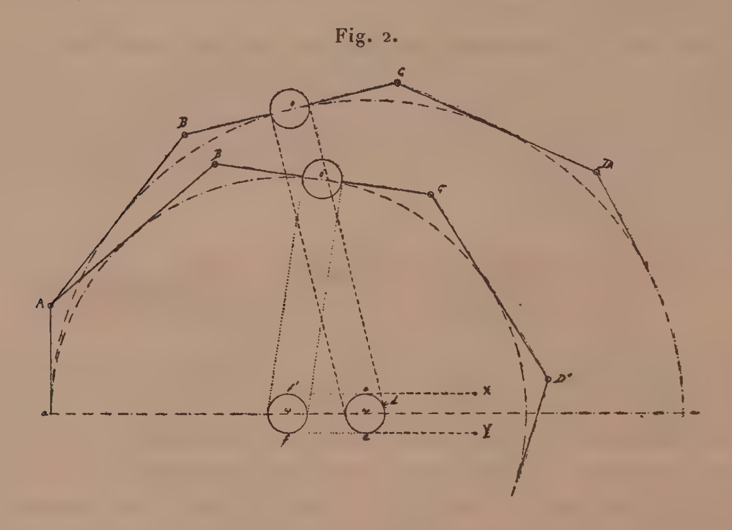
(1) Voir à ce sujet : Krone, *Die Darstellung der natürlichen Farben*, 1894. — Valenta, *Photographie in Farben*. — Rothé, *Comptes rendus*, octobre 1904 ; *Société française de Physique*, 16 décembre 1904.

au minimum de déviation plusieurs prismes; mais, dans le cas particulier qui m'occupait, je n'ai pu employer aucun d'entre eux, car ils exigeaient trop de place ou manquaient de précision; j'ai donc préféré employer le système suivant qui, je crois, n'a pas encore été décrit.

Soit un train de trois prismes et deux demi-prismes dont les arêtes verticales de la base coïncident. S'ils sont tous au minimum de déviation pour une certaine radiation, on sait que le polygone formé par les bases est régulier et que les angles sont plus ou moins grands, suivant que le système est au minimum de déviation pour une radiation rouge ou une radiation violette.

Supposons que le premier demi-prisme de base Aa (*fig.* 2) soit fixe et

Fig. 2.



que le rayon entre normalement à sa face. La ligne ωa sera le lieu géométrique des cercles inscrits dans les polygones formés par les bases. Le problème revient donc à trouver le moyen, en déplaçant le centre ω sur la ligne ωa, d'agir sur les côtés du polygone de façon à les rendre toujours tangents au cercle ωa. On peut arriver à ce résultat par le moyen suivant.

Supposons en A, B, C, D,... des charnières et en ω une colonne cylindrique montée sur un patin H guidé par deux glissières et pouvant se déplacer dans la direction ωa. Deux poulies à gorge de très faible épaisseur c, d peuvent tourner sur cette colonne. Un fil métallique souple et inextensible est fixé en un point X, s'enroule de droite à gauche sur la poulie c, passe sur la poulie e, puis vient s'enrouler de droite à gauche sur la poulie d et se termine en Y où il est fixé par l'intermédiaire d'un tendeur.

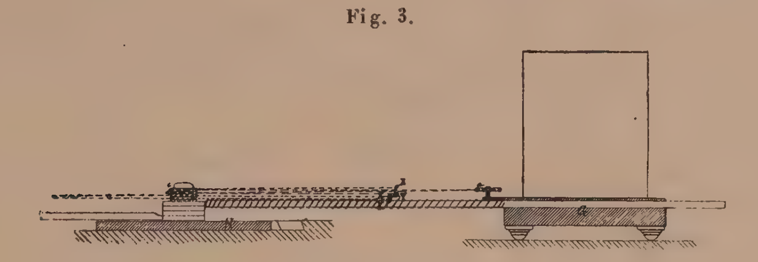
Si je déplace le point ω au moyen de la glissière et si je le transporte en ω' (*fig.* 2),

le point o se sera approché du centre d'une quantité égale à $\omega\omega'$, puisque $ef = e'f' = \omega\omega'$, donc la distance $\omega'o'$ sera toujours égale à $\omega'a$.

Il est nécessaire d'employer un système formé de trois poulies et d'un fil double, car, si le fil métallique, après avoir passé sur la poulie c, venait se fixer en o, la distance $\omega'o'$ ne serait égale à $\omega'a$ que si le côté B′C′ restait parallèle à BC, ce qui n'a pas lieu, car, en se rapprochant du centre, il change aussi d'orientation; le fil s'enroulerait donc sur un arc de la circonférence de la poulie correspondant à l'angle de rotation et de ce fait la distance du point o' à ω' serait plus petite que $\omega'a$. En employant deux brins et une poulie en o, l'erreur produite sur le brin X est compensée par l'erreur égale et de sens contraire produite sur le brin Y. Si l'on dispose des ressorts capables d'éloigner les côtés du polygone du centre, le train de prismes peut être conduit par des systèmes de fils métalliques semblables à celui décrit plus haut et fixés aux côtés BC, CD, DF, etc. Cependant, afin de rendre l'ensemble plus stable, j'ai préféré guider le mouvement des prismes.

Pour cela j'ai placé, sous les plates-formes qui les supportent, des pièces de bronze G

Fig. 3.



de 6^{cm} à 7^{cm} de longueur; chacune d'elles est percée d'un trou soigneusement alésé, perpendiculairement au côté du polygone; dans ce trou passe une tige calibrée, terminée par une bague qui peut tourner autour de la colonne ω.

Dans ces conditions, les côtés seront toujours parfaitement perpendiculaires aux tiges ωo; de plus, il est facile de voir qu'il suffit d'employer un nombre de commandes par fils égal à la moitié du nombre des prismes.

On peut construire les organes de ce mécanisme avec beaucoup de précision et obtenir un mouvement très doux sans jeu ni retard.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une méthode simple pour l'étude des mouvements des vapeurs métalliques dans l'étincelle oscillante.* Note de M. **G.-A. Hemsalech**, présentée par M. Lippmann.

Dans une Note antérieure [1] j'ai montré qu'une seule oscillation est capable de produire et de rendre lumineuse de la vapeur métallique. J'ai

---

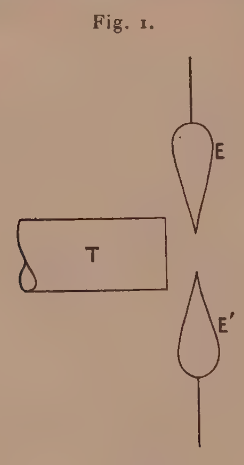
[1] *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 1227.

constaté depuis, en photographiant des étincelles oscillantes sur une pellicule mobile, que la vapeur métallique est produite uniquement par les oscillations et que la décharge initiale n'en produit pas. C'est surtout la première oscillation de chaque étincelle qui est riche en vapeur métallique, et lorsqu'on souffle l'étincelle elle donne lieu à cette traînée de vapeur dont j'ai étudié le spectre (*l. c.*).

Pour l'étude détaillée de cette première oscillation il est nécessaire de l'isoler; à cet effet on introduit dans la bobine de self-induction un cylindre en tôle de fer : toutes les oscillations, sauf la première, sont alors détruites (¹). En soufflant maintenant l'étincelle on aperçoit, outre la décharge initiale, l'oscillation et la trajectoire de projection de la vapeur métallique. Je me suis proposé d'examiner de plus près ces trajectoires et de déterminer les vitesses de projection pour différents métaux. La faible lumière d'une seule oscillation ne m'ayant pas permis d'employer la méthode de la pellicule mobile (méthode employée par M. Schuster et moi-même dans nos recherches sur l'étincelle ordinaire) j'ai eu recours à la méthode suivante.

Deux électrodes semblables, E et E′ (*fig.* 1), se terminant en pointes sont fixées au foyer du collimateur (longueur focale 95^{cm}) d'un spectroscope auquel on a enlevé la

Fig. 1.



fente. Les électrodes sont disposées de telle sorte qu'une droite reliant les pointes coïncide exactement avec la position qu'occupait auparavant la fente.

Les électrodes sont reliées aux armatures d'un condensateur (capacité : 0,007 microfarad); dans l'une des deux branches du circuit est insérée une bobine de self-induction

(¹) Hemsalech, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 1322.

de 0,0125 henry, renfermant un cylindre en tôle de fer (diamètre $19^{cm},5$; longueur 1^{m}).

Lorsqu'on fait éclater une étincelle entre E et E' on aperçoit dans la lunette du spectroscope le spectre du métal qui constitue les électrodes; ce spectre est composé d'images monochromatiques de l'étincelle et l'on peut y étudier la distribution de la vapeur métallique pour une radiation quelconque, comme l'ont fait M. Lenard pour l'arc et M. de Watteville pour les flammes. Dans une étincelle (longue de 6^{mm}) produite dans les conditions de décharge énumérées plus haut on constate les faits suivants : La vapeur métallique est projetée d'une des électrodes seulement; à l'autre électrode on n'aperçoit que de petites taches de vapeur au voisinage immédiat de la surface, mais il n'y a pas de projection. En outre on aperçoit à la surface de cette électrode la bande de la gaine négative (tête de la bande à $\lambda = 3914,4$), d'où il résulte que c'est l'électrode négative. La vapeur métallique est donc projetée de l'électrode positive. Le spectre de la décharge initiale n'est pas visible dans ces conditions. L'oscillation donne les bandes de l'azote, mais elles sont extrêmement faibles.

Si maintenant on fait passer un courant d'air à travers un tube de verre T (*fig.* 1), placé perpendiculairement à la direction de l'étincelle, et dont le diamètre intérieur est un peu plus grand que la distance explosive (distance entre l'orifice du tube et l'étincelle : 3^{mm} à 5^{mm}), la vapeur métallique et l'oscillation sont déviées de leur direction originale, tandis que la décharge initiale, devenue beaucoup plus marquée, reste droite. Ces transformations sont admirablement interprétées par le spectroscope. Dans le spectre on aperçoit maintenant des raies droites et des raies courbes. Les raies droites et faibles, traversant le spectre du haut en bas, sont dues à la décharge initiale (trait de feu) et constituent le spectre de lignes de l'air.

Les raies courbes et lumineuses, provenant d'une des électrodes seulement, sont dues à la vapeur métallique. Connaissant la vitesse du courant d'air on peut déterminer la vitesse de projection de ces vapeurs pour une radiation spectrale quelconque. Dans ce spectre on remarque encore une faible bande de l'azote, également déviée, due à l'oscillation.

Maintenant une seule étincelle ne suffit pas pour impressionner tous les détails sur une plaque photographique et l'on est obligé d'employer une série d'étincelles, lesquelles doivent se superposer exactement.

Pour cela on recouvre les électrodes d'un isolant et ne laisse exposée qu'une surface minime du métal d'où peut jaillir l'étincelle. Le condensateur est mis en dérivation sur le secondaire d'un transformateur alimenté par le courant alternatif.

Pour faire une pose, on ferme momentanément le circuit primaire du transformateur. Dans ces conditions, la vapeur métallique est projetée des deux électrodes par suite des alternations de la charge. Une de ces photo-

graphies, agrandie, est reproduite (*fig.* 2); elle a été obtenue avec des électrodes de plomb.

Fig. 2.



Détermination de la vitesse du courant d'air. — Le tube de verre T est monté sur le déflagrateur à bords cunéiformes décrit dans une Note antérieure (¹). On détermine ensuite les distances entre les oscillations données par ce dispositif et produites par un système de capacité et self-induction dont on a préalablement évalué la fréquence d'oscillation à l'aide de la méthode de la pellicule mobile (²). Connaissant alors la fréquence d'oscillation et la distance entre deux oscillations successives produites par le courant d'air, on peut calculer la vitesse de ce dernier. Ainsi j'ai trouvé une vitesse de $47 \frac{\text{mètres}}{\text{seconde}}$ pour le courant d'air employé dans mes expériences, d'où résulta pour les raies $\lambda = 4058,0$ et $\lambda = 3683,6$ du plomb une vitesse tangentielle de $50 \frac{\text{mètres}}{\text{seconde}}$ à la distance de 2^{mm} de l'électrode. Les vapeurs du magnésium ont donné des vitesses beaucoup plus petites.

Je me propose de continuer ces recherches.

PHYSIQUE. — *Sur des méthodes pour photographier les raies d'absorption des matières colorantes du sang.* Note de MM. **Louis Lewin**, **A. Miethe** et **E. Stenger**, présentée par M. A. Laveran.

Aucun essai de photographier les spectres de toutes les matières colorantes du sang n'a été publié, à notre connaissance, jusqu'à l'heure actuelle. Et pourtant de telles tentatives étaient nécessaires depuis longtemps pour donner une base certaine aux appréciations de leurs propriétés spectrales. C'est que certaines difficultés, que l'on peut considérer à présent comme résolues, s'opposaient à une telle tentative.

(¹) Hemsalech, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 1103.
(²) Hemsalech, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 917.

On n'estime pas toujours à sa juste valeur la méthode d'observation spectrographique, et justement à propos des spectres d'absorption, l'opinion généralement répandue est que la mesure du spectrogramme ne donne pas de résultats plus exacts que l'observation et la mesure à l'œil nu. Cette manière de voir ne peut être admise, comme nous l'avons démontré, à la fois pour le spectre visible parce que, en disposant convenablement les expériences, on peut mesurer avec la plus grande exactitude les raies d'absorption, et aussi, cela va sans dire, pour la partie violette et ultra-violette du spectre qui est très peu ou pas du tout visible à l'observation oculaire. En outre, il est connu que beaucoup de réactions spectrales ont lieu justement à l'endroit où le spectre est le plus réfrangible et que beaucoup de phénomènes caractéristiques dans le domaine de l'analyse d'absorption se passent dans le violet extrême et l'ultra-violet; il suffit de mentionner ici les absorptions de corps organiques incolores dans le violet et l'ultra-violet. Nous avons également constaté dans nos recherches sur les matières colorantes du sang que l'absorption qui a lieu dans cette région du spectre que Soret fixa le premier sur la plaque, il y a trente ans et que Gamgee représenta plus tard, mais qu'il ne poursuivit pas dans toute sa valeur, est particulièrement sensible. A cause de la facilité qu'on a de la reconnaître dans les plus petites quantités de sang, qui ne peuvent être constatées d'une autre manière, cette absorption ne manquera pas de rendre des services à la Toxicologie et à la Médecine légale.

Une des raisons qui font que les méthodes photographiques ont été si peu employées dans l'analyse de l'absorption spectrale est que, avec les plaques ordinaires, le champ spectral utilisable ne dépasse pas de beaucoup le bleu vert dans la direction de l'extrémité la moins réfrangible. C'est seulement par l'utilisation des derniers progrès dans le domaine de la sensibilisation des plaques qu'il a été possible de poursuivre les phénomènes d'absorption jusqu'à l'extrémité visible de la partie la moins réfrangible du spectre.

Nos recherches ont été faites avec du sang d'hommes, de chevaux, de porcs, de lapins, de grenouilles et de vers de terre; puis avec de l'oxyhémoglobine pure et les produits de transformation qu'on en retire; enfin avec des dérivés des matières colorantes du sang purs que nous avons isolés nous-mêmes ou qui nous ont été remis par des tiers ([1]).

Nous nous sommes servis des installations et appareils suivants : un spectrographe à réseau de Thorp qui donne un spectre long d'environ 9^{cm} entre les longueurs d'onde 800 et 300 nous a servi d'appareil spectroscopique. Nous utilisâmes en outre un spectrographe à quartz pour l'ultra-violet quand

([1]) Nous adressons ici nos vifs remerciements à Mme Nadine Sieber de Saint-Pétersbourg et à M. E. Salkowski de Berlin pour l'obligeance avec laquelle ils ont mis à notre disposition divers produits.

il nous parut nécessaire de constater si des raies d'absorption existaient au delà de la longueur d'onde 300.

Comme source lumineuse, nous avons employé des fils de magnésium enflammés, qui fournissent non seulement une lumière vive très régulière, surtout dans la partie violette et ultra-violette du spectre, mais aussi quelques lignes très nettes sur le fond desquelles se détachent très fortement les bandes d'absorption à constater. Dans quelques expériences nous nous sommes servis de la lumière oxhydrique à zircone. Nous avons employé dans la partie la moins réfrangible du spectre une lampe Nernst qui donne, de la longueur d'onde 400 jusqu'à la limite du spectre rouge visible, une bande lumineuse absolument régulière. Tout en employant cette source lumineuse, nous projetâmes des lignes de repère très fortes dans le spectre. Les recherches se faisaient ordinairement dans des cuves à faces parallèles ou dans des éprouvettes d'un diamètre connu. Ces dernières agissaient en même temps, si on le jugeait nécessaire, comme des lentilles convexes.

THERMOCHIMIE. — *Sur la chaleur de formation de l'acide carbonylferrocyanhydrique.* Note de M. **J.-A. Muller.**

La chaleur de formation, depuis les éléments, de l'acide carbonylferrocyanhydrique ne peut se déduire que de sa chaleur de combustion, car son mode de synthèse, à partir des ferrocyanures [1], ne se prête pas à une autre méthode de détermination.

J'ai opéré cette combustion dans la bombe calorimétrique contenant 5^{cm^3} d'eau, en employant $0^g,8$ à $0^g,9$ d'acide, en cristaux assez gros, que je brûlais directement, c'est-à-dire sans employer de combustible auxiliaire, dans un petit creuset en porcelaine de Saxe, de 23^{mm} de diamètre sur 20^{mm} de hauteur et pesant environ $3^g,5$.

Malgré toutes les précautions prises, il y avait souvent projection de matière hors du creuset, au moment de la combustion ; ce fait se produisait surtout quand les gros cristaux étaient mélangés à un peu de poudre cristalline.

Mais dans les cas où il n'y avait pas eu projection de matière, les produits gazeux de la réaction ne contenaient pas trace d'acide cyanhydrique ni d'oxyde de carbone ; ils ne renfermaient pas non plus de vapeurs nitreuses. Il est évident qu'aucune autre méthode de combustion que celle par la bombe calorimétrique n'aurait permis d'atteindre ce résultat.

Ce travail devant être publié *in extenso* dans un autre Recueil, je ne

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1421.

donnerai ici que les chaleurs de combustion définitives de 1g d'acide hydraté $H^3FeCO\overline{CAz}^5, H^2O$, à volume constant, obtenues dans 7 combustions où il n'y avait pas eu projection de matière. Les produits de la combustion étant l'azote, l'anhydride carbonique gazeux, l'eau liquide et l'oxyde salin de fer, les nombres dont il s'agit sont les suivants :

3439^Cal^
3455
3454
3434
3459
3435
3429

La moyenne arithmétique de ces nombres est égale à 3444^{Cal}, ce qui correspond à $809^{Cal},8$ par mol.-gr. d'acide hydraté, à vol. const. et $808^{Cal},9$, à pression constante.

En appelant x la chaleur d'hydratation de l'acide carbonylferrocyanhydrique par l'eau liquide, avec formation de l'hydrate solide à une molécule d'eau, on déduit du dernier nombre la chaleur de formation de l'acide pur, $H^3FeCO\overline{CAz}^5$, depuis ses éléments, soit $-(48^{Cal},6+x)$.

La valeur de x étant très probablement inférieure à une vingtaine de Cal., la chaleur de formation de l'acide carbonylferrocyanhydrique est donc bien moins endothermique que celle de l'acide ferrocyanhydrique qui est égale à $-122^{Cal},0$ (1).

Ainsi, tandis que le remplacement de CAzH par CO dans l'acide ferrocyanhydrique, avec formation d'acide carbonylferrocyanhydrique, n'a aucune influence sur l'énergie acide des atomes d'hydrogène qui restent (2), cette substitution, à cause de la chaleur de formation exothermique du carbonyle comparée à celle du groupement CAzH qui est endothermique, a pour effet d'augmenter la chaleur de formation de l'acide carbonylferrocyanhydrique par rapport à celle de l'acide ferrocyanhydrique.

---

(1) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 294.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXIX, 1899, p. 962.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Phosphorescence cathodique de l'europium dilué dans la chaux. Etude du système phosphorescent ternaire : chaux-gadoline-europine.* Note de M. G. Urbain, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 205) j'ai établi l'existence de deux spectres de phosphorescence de l'europium pur. J'ai employé comme diluant de l'europine, soit la gadoline, soit la chaux, soit l'alumine. En faisant varier progressivement dans ces systèmes phosphorescents binaires la proportion d'europine, on observe deux optima successifs de phosphorescence, pour deux groupes de bandes spectrales distinctes, mais attribuables tous deux au même élément excitateur europium. Je désignerai ce phénomène sous le nom de *phénomène de dilution*.

En étudiant, dans le diluant chaux, la phosphorescence des termes successifs de mes fractionnements de terres europifères, j'ai observé avec les fractions, qui renferment simultanément de l'europium et du gadolinium, un nouveau phénomène que j'ai pu reproduire synthétiquement, et qui montre combien les radiations émises dans la phosphorescence sont susceptibles de se modifier sous des influences de nature chimique relativement faibles.

Pour environ $0^g,200$ de chaux, j'emploie quelques milligrammes d'oxydes rares. L'ensemble est transformé en nitrates, où l'on verse d'abord un excès d'ammoniaque, puis de carbonate d'ammoniaque. Les carbonates sont calcinés sur un bec Bunsen.

Dans ces conditions les fractions successives d'europium pur ont donné constamment le spectre suivant :

Spectre du système binaire chaux-europine. — 657 faible, diffuse; 634 très faible, très diffuse; 624,5 forte, étroite; 618 moyenne, étroite; 615,5 moyenne, étroite; 612,8 extrêmement forte, étroite; 597 moyenne, étroite; 593 moyenne, étroite; 591 très faible, étroite; 589,5 forte, assez étroite; 584,5 faible, diffuse, estompée vers les λ forts; 582 faible, nébuleuse; 564,5 faible, diffuse; 561,5 faible, diffuse; 554,5 très faible, diffuse; 552,7 faible, diffuse; 540,5 assez forte, nébuleuse; 536,5 moyenne, nébuleuse; 528 moyenne nébuleuse; 518 faible, diffuse; 513 très faible, diffuse; 491 moyenne, diffuse; 487,5 très faible, diffuse; 475,5 assez forte, nébuleuse; 472 moyenne, nébuleuse; 468,5 forte, étroite; 466 assez forte, estompée vers les λ faibles; 456 très faible, diffuse; 449, assez forte, assez étroite, estompée vers les λ forts; 446,6 assez forte, assez étroite; 437 très faible, diffuse; 433 faible, diffuse, soudée à la suivante; 431,5 moyenne, nébuleuse; 427,5 moyenne, étroite; 426 forte, étroite; 424,5 forte, étroite;

421,5 très faible, diffuse; 419,5 très forte, étroite; 417,5 faible, nébuleuse; 416, forte, étroite; 415 moyenne, étroite; 412,5 faible, diffuse; 410 faible, nébuleuse; 408 moyenne, étroite; 404,5 très faible, étroite; 402 très faible, nébuleuse.

Les fractions comprises entre l'europium et le gadolinium présentent également ces bandes. D'une manière générale, elle s'affaiblissent à mesure que la proportion d'europium diminue dans ces fractions. En même temps le phénomène de dilution se manifeste : c'est ainsi que la bande 593 qui, dans l'europium pur, se montrait moins forte que la bande 612,8, devient plus forte que cette dernière dans les terres de plus en plus pauvres en europium. D'autre part les bandes 591, 472, 466 et 416 subissent, par rapport aux bandes voisines, un accroissement sensible d'intensité relative.

Enfin, et c'est là le phénomène le plus remarquable, des bandes, qui ne figurent pas dans le spectre décrit plus haut, apparaissent, augmentent d'intensité et décroissent ensuite à mesure que la proportion d'europium diminue.

D'une manière générale ces bandes sont plus persistantes que celles du spectre précédent. J'ai pu repérer les suivantes :

623 très diffuse; 611 étroite, très brillante, très caractéristique; 595 très diffuse; 587,5 étroite.

Ce serait une grave erreur que d'attribuer ce spectre à un nouvel élément. Les longueurs d'onde de ces 4 bandes coïncident avec les longueurs d'onde de 4 des plus caractéristiques des bandes que l'on observe dans le système phosphorescent binaire gadoline-europine. Les bandes 591, 472, 466 et 416 semblent coïncider dans les spectres des deux systèmes binaires chaux-europine et gadoline-europine. Dans ce dernier spectre j'ai observé, en effet, les longueurs d'onde suivantes : 592, 472, 465 et 416.

Ainsi, lorsque dans le système ternaire chaux-gadoline-europine, la proportion de gadoline devient de l'ordre du centième, l'europium choisit, de préférence à la chaux, la gadoline comme diluant, bien que la chaux forme la presque totalité de la masse phosphorescente et que ce dernier ait les caractères de l'homogénéité (dissolutions solides phosphorescentes de M. Lecoq de Boisbaudran).

J'ai pu soumettre cette théorie au contrôle de l'expérience directe et déterminer les limites de composition centésimale des trois corps entre lesquelles le phénomène se produit.

A cet effet j'ai préparé des mélanges binaires de gadoline et d'europine pure. Dans les mélanges les plus riches, le rapport $\frac{Eu^2O^3}{Gd^2O^3}$ était environ $\frac{6}{94}$. Dans les mélanges les plus pauvres ce rapport était $\frac{Eu^2O^3}{Gd^2O^3} = \frac{0,08}{99,92}$ environ.

Chacun de ces mélanges a été additionné, d'après le mode opératoire décrit plus haut, de proportions de chaux telles que le rapport $\frac{Gd^2O^3 + Eu^2O^3}{CaO}$ variait entre $\frac{1}{99}$ et $\frac{5}{95}$ environ.

Les mélanges les plus pauvres en europium donnent entre ces limites de dilution dans la chaux, uniquement, bien que très faiblement, le spectre du système binaire gadoline-europine.

Les mélanges les plus riches en europium donnent uniquement le spectre du système chaux-europine tant que le rapport $\frac{Gd^2O^3 + Eu^2O^3}{CaO}$ est inférieur à environ $\frac{4}{99}$. Pour les valeurs plus grandes de ce rapport les spectres des deux systèmes binaires sont simultanément visibles.

Dans les mélanges successifs où j'ai pu constater nettement la présence du spectre du système binaire gadoline-europine, j'ai observé également un indice certain du phénomène de dilution ; les bandes 611 et 587,5 appartenant au premier spectre du système gadoline-europine et les autres bandes indiquées au deuxième spectre du même système.

Je me propose de rechercher comment, dans le système ternaire précédemment étudié, la gadoline manifeste sa phosphorescence ultraviolette caractéristique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'indice de réfraction des corps dissous dans d'autres dissolvants que l'eau.* Note de M. C. Chéneveau, présentée par M. A. Haller.

I. J'ai indiqué antérieurement, dans le cas de dissolutions aqueuses (d'acides, de bases ou de sels minéraux), que la quantité Δ [1] caractérisant l'influence du corps dissous sur la propagation de la lumière est sensiblement proportionnelle à la concentration C (teneur en grammes par litre).

J'ai effectué de nouvelles déterminations d'indices de réfraction et de densités de solutions contenant un sel unique et un seul liquide, autre que l'eau : par exemple, l'un des sels suivants $LiCl$, $CaCl^2$, $CuCl^2$, $SnCl^2$, $MgCl^2$ dissous dans l'alcool éthylique, $LiCl$ dans l'alcool méthylique, $ZnCl^2$ dans l'éther éthylique, AzH^4Cl dans la glycérine.

---

(1) Δ est la différence entre l'indice de la dissolution et l'indice de l'eau (ou du solvant) calculé d'après son état de dilution en admettant la loi de Gladstone ou celle de Lorentz (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1483).

En prenant toutes les précautions pour que les deux corps, sel et solvant, se trouvent seuls en présence, le résultat des expériences est le suivant : pour ces sels, la quantité Δ est sensiblement proportionnelle à la concentration C et la constante de proportionnalité K diffère peu de celle obtenue pour les dissolutions aqueuses des mêmes corps.

Le Tableau suivant montre, pour le chlorure de lithium, le degré d'approximation de la loi précédemment énoncée.

1° LiCl *dans l'eau.*

Gladstone et Hibbert ([1]).		Chéneveau.		Beer et Kremers ([3]).	
p.	K.10⁶.	*p.*	K.10⁶.	*p.*	K.10⁶.
43,4	341	1re *Série.*		40,09	342
24,1	348	43,44	340	24,53	347
13,1	348	30,31	347	Conroy ([5]).	
10,59	353	2e *Série.*		4,15	349
6,77	350	32,16	346	2,10	348
5,10	355	25,15	347	Dijken ([6]).	
Walter ([4]).		17,52	349	1,05	346
33,0	343	9,17	347	0,26	344
20,3	347	3e *Série.*			
8,76	346	16,12	348		
4,20	345	13,10	350		
		9,99	351		
		8,39	351		
		6,77	351		
		3,44	352		

2° LiCl *dans quelques alcools.*

Chéneveau.		Gladstone et Hibbert ([2]).		Andrews et Ende ([7]).	
p.	K.10⁶.	*p.*	K.10⁶.	*p.*	K.10⁶.
CH^4O		C^2H^6O		$C^5H^{12}O$	
17,49	348	1re *Série.*		6,46	349
13,11	349	19,44	344	5,71	353
9,41	349	11,76	350	5,05	352
5,12	351	2e *Série.*		3,40	351
C^2H^6O		13,7	351	2,57	354
10,04	343	10,7	350		
7,69	350	8,1	353		
5,24	352	3e *Série.*			
2,68	352	14,2	352		
		11,56	356		
		9,17	356		
		C^3H^8O			
		11,29	345		

II. Il ne faudrait pas croire, toutefois, que les résultats obtenus sont

(1) *J. of ch. S.*, t. LXVII, p. 831.
(2) *J. of ch. S.*, t. LXXI, p. 822.
(3) *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 133.
(4) *Wied. Ann.*, t. XXXVIII, p. 107.
(5) *Proc. of Roy. Soc.*, t. LXIV, p. 308.
(6) *Z. f. ph. Ch.*, t. XXIV, p. 81.
(7) *Z. f. ph. Ch.*, t. XVII, p. 141.

Dans le Tableau ci-dessus, *p* représente la teneur en grammes pour 100g de dissolution. Les valeurs de K ont été calculées, lorsque les densités n'étaient pas indiquées par l'auteur, à l'aide des densités trouvées dans les Tables de Landolt et Börnstein; elles se rapportent au cas où l'on a employé la formule de Gladstone.

toujours conformes à la conclusion précédente. On peut constater des différences qui s'expliquent par la difficulté d'opérer avec des sels parfaitement secs ou des solvants bien anhydres. Il sera cependant facile de ramener les expériences, contradictoires en apparence, à leur véritable signification, si l'on tient compte, au point de vue optique, de la quantité d'eau, parfois appréciable, qui a été introduite dans la solution non aqueuse du corps.

En général, cette correction pourra se faire en utilisant l'extension suivante de l'hypothèse déjà énoncée dans le cas d'un seul corps dissous : quand dans une dissolution on a plusieurs corps en présence incapables de réagir chimiquement l'un sur l'autre, l'influence exercée par la solution sur la propagation de la lumière est sensiblement égale à la somme des actions exercées par chacun des corps qui la constituent.

J'ai vérifié expérimentalement cette proposition dans des cas bien définis, où la solution contient, en plus du sel et du solvant, une quantité connue d'eau.

Par conséquent, si la solution étudiée contient une quantité inconnue d'eau, on pourra déterminer son degré d'hydratation, éliminer l'influence optique de l'eau et alors les écarts observés disparaîtront presque toujours.

III. Il y a cependant des dissolutions qui paraissent faire tout à fait exception aux lois approchées précédentes. Mais, si on les étudie avec soin, on voit que ce sont celles dans lesquelles les corps engagés sont transformés par des actions chimiques.

Que les réactions soient complètes ou limitées, si l'on peut préciser les conditions de l'équilibre atteint dans la transformation, l'expérience montre que la loi de proportionnalité de la quantité Δ à la concentration C est applicable à l'un des constituants finaux quelconques de la solution, lorsqu'on a tenu compte de l'influence optique de tous les autres.

Mais souvent on ne peut mettre en évidence de composés définis dans la solution. Dans ce cas, il y a lieu de penser que, puisqu'un changement dans la constitution physique de la solution (ionisation) agit très peu sur la réfraction, l'anomalie optique doit bien être encore envisagée comme l'indice d'une modification chimique au sein de la dissolution.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe, sous l'influence d'une brusque variation de température.* Note de M. O. **Manville**, présentée par M. H. Moissan.

Nous avons fait connaître [1] : *les variations d'état éprouvées par le carbone amorphe, sous l'influence de la température et sous l'influence d'oscillations de température*. Mais nous avons fait remarquer que les propositions en lesquelles on pouvait traduire les résultats de nos expériences n'avaient de sens que si le carbone avait été chauffé et refroidi *lentement*. Nous allons faire connaître maintenant ce qui se passe lorsque, après avoir chauffé *lentement* un carbone amorphe, on vient à le refroidir *brusquement*.

Nos expériences ont porté sur du fusain préparé d'une façon identique à celle que nous avions adoptée dans nos recherches sur les variations d'état par refroidissement lent. Les conditions expérimentales restant également les mêmes, ce charbon donne, par combinaison directe avec l'oxygène, de l'anhydride carbonique CO^2 à 87°. Porté dans le vide à 450° et refroidi *brusquement,* il donne par combinaison directe avec l'oxygène de l'anhydride carbonique CO^2 à 50°. Si on le soumet dans cet état à des oscillations de température comprises entre 15° et 350°, l'expérience constate que la température de formation de CO^2, 50°, reste sensiblement invariable, du moins par l'effet des 7 ou 8 premières oscillations. Porté de nouveau à la température de 450° et soumis à un *refroidissement lent,* il quitte cet état *invariable* pour reprendre un nouvel état *variable* avec les oscillations de température auxquelles on le soumet.

Ces faits ne sont pas particuliers à un carbone pris dans l'état initial que nous avons défini ; ils se reproduisent pour un carbone ayant déjà subi des variations d'état par échauffement et refroidissement *lent.*

Si l'on prend un carbone amorphe, dans un état *limite* caractérisé par la température de formation de $CO^2 = 245°$ et qu'on le porte dans le vide à 450°, puis qu'on le refroidisse *brusquement:* la température de formation de CO^2 devient 115°.

Si à partir de ce moment on effectue sur ce carbone des oscillations de température comprises entre les limites 15°, 135°; cette température de réaction $CO^2 = 115°$ reste sensiblement *invariable*, du moins dans les cinq ou six premières oscillations.

Si l'on augmente le nombre des oscillations, les limites restant les mêmes, cette température de formation de CO^2 varie un peu et, après 20 oscillations, on trouve un nouvel état limite caractérisé par la température $CO^2 = 154°$, à partir duquel les oscillations de température auxquelles on soumet le carbone n'ont plus qu'une action insensible.

Pris dans cet état et porté dans le vide à 450° puis soumis à un *refroidissement*

---

[1] *Comptes rendus,* t. CXLII, nº 22, 28 mai 1906, p. 1190.

lent, ce carbone quitte cet état *invariable* pour reprendre un nouvel état *variable* avec les mêmes oscillations de température.

Il résulte de l'ensemble de nos expériences qu'on peut énoncer à ce sujet les propositions suivantes :

I. Étant donné un carbone amorphe, pris dans un état physique et chimique bien déterminé, si on le porte dans le vide d'une température initiale T_0 à une température finale T_2, puis qu'on le fasse *brusquement* refroidir de cette température T_2 à la température T_0, on obtient un état de ce carbone qui jouit de la propriéte suivante : placé dans un courant d'oxygène bien réglé, ce carbone donne par combinaison directe de l'anhydride carbonique, dont la température de formation demeure sensiblement *invariable* lorsque, prenant ce carbone dans cet état, on le soumet à des oscillations de température comprises entre les limites T_0, T_1 (T_1 ayant une valeur inférieure à celle de T_2).

II. Il existe une certaine valeur ϖ de T_1 ($\varpi < T_2$) pour laquelle ce point de réaction se déplace sensiblement lorsqu'on fait croître le nombre des oscillations; mais à cette valeur correspond une valeur T'_1, très voisine de T_1, pour laquelle cette variation du point de réaction de CO^2 redevient insensible.

Si $T_1 < \varpi$, le carbone pris dans l'état où il se trouvait après la perturbation brusque T_2, T_0 ne subit plus les influences des oscillations de température T_0, T_1 et garde un état sensiblement invariable, quel que soit le nombre des oscillations T_0, T_1 auxquelles on le soumet à partir de ce moment.

III. Si un carbone pris dans un état sensiblement invariable, obtenu par un refroidissement *brusque* T_2, T_0, est porté *lentement* de la température T_0 à la température T_2 et refroidi ensuite *lentement* de la température T_2 à la température T_0, il quitte l'état *invariable* dans lequel il avait été fixé par le refroidissement brusque. Soumis à des oscillations de température comprises entre les limites T_0, T_1 ($T_1 < T_2$), il subit des variations analogues à celles qu'il aurait subies s'il n'avait été soumis qu'à des échauffements et à des refroidissements *lents*.

IV. Si un carbone amorphe est pris dans un état invariable, obtenu par un refroidissement brusque T_2, T_0 et porté dans le vide d'une température initiale T_0 à une température finale T_1 ($T_1 < T_2$), pour le laisser ensuite refroidir lentement dans le vide de la température T_1 à la température T_0.

1° Si $T_1 < \varpi$,

L'état de ce carbone est sensiblement invariable avec la température.

Pour une même température τ, comprise entre les limites T_0, T_1, l'état de ce carbone est sensiblement le même, qu'on le prenne soit dans la phase d'échauffement, soit dans la phase de refroidissement.

2° Si $T_1 > \mathfrak{T}$,

L'état de ce carbone varie sensiblement avec la température.

Pour une même température τ, comprise entre les limites T_0, T_1, l'état de ce carbone n'est pas le même lorsque τ se rapporte à la phase d'échauffement, ou à la phase de refroidissement.

Enfin, il existe une température τ dans la phase d'échauffement et une température τ', différente de τ, dans la phase de refroidissement, pour lesquelles les états de ce carbone donnent, avec un même courant d'oxygène, la même vitesse de réaction.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfate double d'iridium et de potassium* $Ir^2(SO^4)^3 + 3SO^4K^2$. Note de M. MARCEL DELÉPINE.

Comme je l'ai indiqué dans une Note précédente [1], la solution vert foncé obtenue en faisant bouillir un chloroiridate avec de l'acide sulfurique concentré contient des sels d'acides iridosulfuriques dont l'individualité sera plus abondamment prouvée plus tard. L'existence de ces acides m'a porté à penser que le corps décrit autrefois par M. Lecoq de Boisbaudran [2] sous le nom de sulfate double d'iridium et de potassium

$$Ir^2(SO^4)^3 + 3SO^4K^2$$

pouvait bien n'être que le sel potassique $Ir(SO^4K)^3$ d'un acide iridosulfurique $Ir(SO^4H)^3$ et j'ai entrepris de le vérifier.

En effectuant l'expérience de M. Lecoq de Boisbaudran avec du chloroiridate ou du chloroiridite d'ammonium (chauffé avec SO^4KH) j'ai d'abord préparé un corps bien cristallisé, entièrement composé de lamelles rectangulaires brillantes d'une belle couleur verte avec une pointe de bleu fort nette. Mais en employant du chloroiridate de potassium, j'ai obtenu un produit répondant mieux aux indications de M. Lecoq de Boisbaudran, c'est-à-dire des grains cristallins à contours mal définis, n'étant jamais

---

(1) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 631.

(2) M. LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Ibid.*, t. XCVI, 1883, p. 1406.

aussi bien cristallisés que le produit issu des sels d'ammonium. Aussi ai-je laissé en suspens la question d'identité des corps obtenus dans les deux cas et je ne porterai momentanément mes investigations que sur le premier.

Ayant observé qu'on l'obtient facilement et sans trop de perte en fondant les sels ammoniacaux verts et brun olive avec du bisulfate de potassium, j'emploie le mode de préparation suivant qui fournit jusqu'à 60 pour 100 (au lieu de 20 à 30) d'un sel potassique cristallisé, homogène :

On dissout dans un peu d'eau les chloroiridites de potassium ou d'ammonium préparés comme je l'indiquerai ailleurs et on les fait bouillir dans un ballon avec 15 ou 20 fois leur poids d'acide sulfurique additionné de sulfate d'ammonium qui précipite le platine s'il y en a. Après 4 ou 5 heures, on transvase la solution verte dans une capsule et l'on y ajoute à chaud du sulfate neutre de potassium pulvérisé jusqu'à formation de bisulfate ; le produit devient brun ; on le coule, puis on le chauffe dans un creuset de porcelaine sur un bec Bunsen en élevant progressivement la température ; à 470° la teinte devient verte, mais ce n'est qu'en poussant vers 520°-530° qu'elle devient vert bleu (pour le produit froid) ; à ce moment on coule la masse qui est changée totalement en $S^2O^7K^2$ et même partiellement en sulfate neutre. Le produit est pulvérisé, épuisé à l'eau froide ; il reste finalement une poudre vert bleu, mélange de sel et d'iridium réduit. On reprend par 60 ou 80 parties d'eau bouillante et l'on filtre ; par refroidissement, il cristallise de belles lamelles brillantes.

Une préparation réussie doit fournir une solution que le chlorure de baryum décolore avec formation d'un précipité bleu vert. La présence de sel vert non transformé est accusée par une coloration verte de la liqueur après précipitation.

Le sel de potassium cristallise en lamelles rectangulaires, parfois hexagonales, plus solubles à chaud qu'à froid ; insolubles dans l'alcool et l'eau chargée de sulfate de potassium ; il cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à 110°. L'analyse accuse la formule $Ir(SO^4K)^3 + H^2O$, correspondant bien au sel double déjà décrit ; toutefois les phénomènes de réduction relatés plus loin ainsi que la formation d'un produit violet par les alcalis, dans des conditions peu compatibles avec cette formule et ce que l'on sait des oxydes d'iridium, autorisent une légère réserve.

L'eau dissout environ $\frac{1}{400}$ de ce sel en se colorant en un beau vert bleu ; cette solution saturée, soumise aux doubles décompositions salines, a donné les résultats suivants :

Pas de précipitation avec des solutions moyennement concentrées de sels de Na, Li, Am, Cs, Ca, Mg, Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Al, Ce (céreux), Cd, Cu; d'uranyle, de chlorure mercurique; de chlorhydrates d'aniline, de cocaïne, de morphine et de sulfate d'atropine ; reprécipitation du sel par l'alun de chrome.

Précipitation incomplète avec persistance plus ou moins forte de la coloration de la liqueur restante avec les sels de Rb, Sr; les azotates mercureux et mercurique, l'acétate de plomb; les azotates d'argent, de bismuth, de thallium, de thorium; le chlorhydrate de quinine et le sulfate de strychnine.

Précipitation à peu près absolue par le chlorure ou l'azotate de baryum.

Les précipités obtenus sont d'un vert plus ou moins bleu et plus ou moins foncé. Quelques-uns sont cristallisés et feront l'objet d'une étude spéciale; tous constituent autant de sels où le potassium est remplacé, tout ou partie, par un autre élément; mais en aucun cas l'acide sulfurique du sel n'est décelable par le chlorure de baryum. Ainsi le sel barytique lui-même est soluble dans les acides sans former de sulfate de baryum, tout au moins si l'on n'évapore pas à sec à plusieurs reprises. Ces caractères mettent suffisamment en évidence la dissimulation du radical sulfurique.

D'une façon générale, comme l'a indiqué M. Lecoq de Boisbaudran, pour son sel potassique, la stabilité en milieu acide est considérable; par contre l'ammoniaque, les alcalis et leurs carbonates provoquent la formation de sulfates avec séparation de l'iridium sous forme d'un oxyde violet plus ou moins chargé d'alcali.

Voici enfin de nouvelles réactions fort inattendues : l'hydrogène sulfuré, l'hydrate d'hydrazine, le chlorure stanneux, le zinc ou l'étain et l'acide chlorhydrique changent les solutions vert bleu en solutions à peine teintées en jaune où *l'acide sulfurique est encore dissimulé;* les oxydants, acide azotique, eau oxygénée, persulfates, eau de chlore, de brome, font réapparaître des couleurs d'un bleu intense particulièrement avec l'eau de chlore et l'eau de brome. L'on ne trouve pas encore d'acide sulfurique dans les liqueurs bleues, par le chlorure de baryum en présence d'acide chlorhydrique.

Ces réactions sont évidemment difficiles à expliquer avec la formule $Ir(SO^4M)^3$ et appellent de nouvelles expériences. Il semble que le sel potassique décrit plus haut ne soit que le sel d'un des acides divers dérivés d'un acide fondamental, celui que fournit la réduction. A partir de celui-ci, par des oxydants variés, on arriverait à d'autres sels nouveaux.

En résumé, j'ai voulu faire ressortir tout particulièrement le caractère complexe du sulfate double d'iridium et de potassium; il se trouve que le problème s'amplifie; je vais m'efforcer d'étudier les cas nouveaux entrevus.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les silicones.* Note de M. **Boudouard**, présentée par M. Troost.

Les silicones sont des produits obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique sur certains siliciures métalliques et présentant la propriété d'être décomposés lentement par l'action de l'eau avec dégagement d'hydrogène. Buff, Geuther, Wöhler les considéraient comme des hydrates siliciques correspondant à des oxydes inférieurs à la silice SiO^2.

MM. Friedel et Ladenburg, en étudiant l'action de l'eau sur le silichloroforme et sur le sesquiiodure de silicium, ont décrit deux composés ternaires parfaitement définis que, par analogie avec des composés semblables du carbone, ils ont appelés *anhydride siliciformique* et *hydrate silicioxalique;* MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu les mêmes corps par action de l'eau sur les composés chlorés du silicium.

Lorsqu'on attaque une fonte par l'acide chlorhydrique, on obtient un résidu gris noirâtre qui contient une certaine quantité de silicone : les alcalis, en effet, donnent un abondant dégagement d'hydrogène. Je me suis proposé d'étudier les différentes silicones données par des aciers au silicium, dont la composition était la suivante :

	C.	Si.	S.	P.	Mn.
G. 2..........	0,209	0,932	0,020	0,024	traces.
G. 3..........	0,177	1,60	0,012	0,032	0,275
G. 5..........	0,277	5,12	0,09	0,034	0,380

Les silicones sont obtenues de la façon suivante : on attaque l'acier par l'acide chlorhydrique à chaud jusqu'à complète dissolution du fer, on recueille sur filtre le résidu insoluble, on lave complètement à l'eau froide aussi rapidement que possible, on sèche entre des feuilles de papier filtre et l'on met le produit obtenu sur l'acide sulfurique, ou mieux dans le vide en présence d'acide sulfurique. Au bout de quelques jours, on a une silicone se présentant sous la forme d'une poudre amorphe ; la couleur est assez variable, allant du blanc à un gris plus ou moins foncé.

Les matières ainsi préparées retiennent toujours une certaine quantité d'eau hygroscopique qui ne disparaît pas complètement, même à 150°. Elles ne renferment pas tout le silicium contenu dans les aciers traités.

Les silicones obtenues ont été analysées par la méthode décrite par Friedel et Ladenburg; concurremment, j'ai fait des analyses par combustion. Les résultats sont consignés dans le Tableau ci-dessous. Aux analyses des silicones préparées par attaque des aciers cités plus haut, j'ai ajouté celles relatives à un anhydride siliciformique impur provenant de la préparation du tétrachlorure de silicium, à une silicone obtenue par attaque à froid de l'acier G.5, à des silicones obtenues par attaque d'un siliciure de fer préparé par l'aluminothermie et contenant 10 pour 100 de silicium. L'attaque de ce siliciure faite à chaud par l'acide chlorhydrique a été très longue, et j'ai recueilli en deux fois le produit obtenu pour voir si une action prolongée du réactif d'attaque ne modifiait pas la composition du produit final.

Désignation.	Eau à 150°.	Carbone.	H corrigé (combustion).	H corrigé (par potasse).		Si corrigé (combustion).	Si corrigé (par ammon.)	Si (moyenne).
Anh. silicif. impur....	0,88	»	1,76	2,62	1,31	47,6	50,4—48,1—47,6	48,4
G.2........	1,5	2,26	3,03	1,69	0,85	47,6	46,4—47,2	47,1
G.3........	0,18	2,51	1,94	1,44	0,72	46,9	46,6—46,9	46,8
G.5........	2,58	3,23	2,93	2,22	1,11	50,98	52,1—52,4—50,3	51,5
G.5........ (faite à froid)	20,6	1,2	3,24	2,82	1,41	50,0—50,1—50,4	50,7	50,3
				Aluminothermie.				
1er dépôt...	»	0,84	1,63	0,61	0,305	44,6	44,2	44,5
2e dépôt...	0,72	0,34	1,32	0,62	0,31	44,5	45,2	44,85

La composition centésimale des composés ternaires décrits par Friedel et Ladenburg est la suivante :

Anh. siliciformique	Si: 52,83	H: 1,88
Hydr. silicioxalique.......	Si: 45,90	H: 1,64

Avec l'anhydride siliciformique, le volume d'hydrogène dégagé par action de la potasse est double de celui existant réellement en combinaison; avec l'hydrate silicioxalique, il lui est égal. C'est pour cette raison que, dans la colonne donnant les quantités d'hydrogène dégagé, j'ai mis deux nombres pour chacun des essais: le premier correspond à la quantité d'hydrogène observée expérimentalement, le second est égal à la moitié du précédent.

Les silicones sont des composés qu'il est difficile de préparer à l'état anhydre sous l'action de la chaleur; à partir de 200°, il y a déjà transformation partielle et, à l'ébullition du soufre, il y a altération profonde du produit initial.

Etant données les difficultés d'obtention de produits absolument secs, à moins d'un séjour extrêmement prolongé dans le vide sulfurique, les dosages volumétriques d'hydrogène devront donc seuls être envisagés si l'on veut déterminer la composition des silicones. Quant à la faible teneur en hydrogène des silicones obtenues avec le siliciure de fer fait par aluminothermie, elle s'explique facilement en admettant que

l'action très prolongée à chaud de l'acide chlorhydrique doit décomposer le produit obtenu initialement, la silicone G. 5 faite à froid contient plus d'hydrogène que la silicone G. 5 faite à chaud.

En résumé, les silicones sont des composés ternaires renfermant de l'hydrogène; elles se rapprochent beaucoup des corps étudiés par Friedel et Ladenburg et représentent des exemples de substances comparables aux dérivés ternaires du carbone, avec substitution totale du silicium au carbone. Celles que j'ai préparées peuvent être considérées comme des mélanges d'anhydride siliciformique et d'hydrate silicioxalique en proportions variables; on n'arrive pas à des composés parfaitement définis par suite de la difficulté d'attaque des siliciures et du contact très prolongé entre la silicone, l'acide et l'eau qui en est la conséquence immédiate.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cristallographie du fer.* Note de MM. F. Osmond et G. Cartaud, présentée par M. H. Moissan.

Dans un Mémoire antérieur nous avons étudié les formes cristallines obtenues en réduisant le chlorure ferreux à différentes températures, par l'hydrogène ou la vapeur de zinc [1].

La conclusion de ces recherches était que les trois variétés du fer, respectivement stables, α au-dessous de 750° environ, β entre 750° et 855°, γ au-dessus de 855°, cristallisent également dans le système cubique [2].

Il est cependant peu vraisemblable que des transformations allotropiques, mises hors de doute par des faits décisifs, n'apportent pas aussi quelque changement dans la structure cristallographique du métal.

Du moment que les formes extérieures ne mettaient pas ces changements en évidence, il devenait nécessaire de s'adresser, pour trouver les caractères différentiels probables, à des méthodes nouvelles, capables de nous faire pénétrer plus profondément dans l'architecture intime du fer.

On peut utiliser particulièrement à cet effet les phénomènes de translation et la position des macles, tant mécaniques que par recuit.

Mais il faut d'abord disposer de cristaux de volume suffisant.

---

(1) *Ann. des Mines*, 9e série, t. XVIII, 1900, p. 113.

(2) Pour l'homogénéité de nos publications, nous conservons les chiffres de température déjà donnés. Mais ces chiffres devraient être notablement relevés si l'on tient compte des modifications récentes apportées aux étalons de la pyrométrie.

Pour le fer α, nous avions ceux que nous avons décrits dans une Note précédente [1]. Ces mêmes cristaux peuvent servir à l'étude du fer β entre 750° et 850°, le passage par la transformation réversible n'entraînant pas de modifications permanentes de structure. Mais il n'en est plus de même pour la transformation supérieure : quand on passe du fer β au fer γ, les cristaux du fer se recoupent en grains plus petits et maclés d'orientations différentes. Il faut donc avoir recours aux alliages non magnétiques du fer avec des proportions convenables de nickel, de manganèse, de chrome ou de carbone, alliages dont le fer garde l'état γ à la température ordinaire. Nous avons utilisé, grâce à l'obligeance de M. Hadfield, un acier manganèse brut de coulée et, aussi, un acier au nickel et au chrome qui nous a été préparé gracieusement par les Aciéries d'Imphy. Ce dernier, dont le grain naturel n'était pas suffisamment gros, a été déformé et recuit au blanc.

Sur ces échantillons, on a taillé des faces p, b^1, a^1 et, sur ces faces, préalablement polies et débarrassées de toute peau écrouie, on a produit des figures de pression au moyen d'une aiguille appliquée normalement et chargée de poids convenables [2].

Le contour général des figures de pression, caractéristique de l'orientation cristalline d'une face donnée, est le même pour les trois états du fer, ce qui confirme leur attribution commune au système cubique. Ce système est le seul qui puisse donner sur deux faces p adjacentes des figures à 4 axes de symétrie. Sur la face d'un rhomboèdre pseudo-cubique, comme celui du bismuth, la figure de pression n'a qu'un axe de symétrie parallèle à une diagonale du rhombe.

Les détails des figures, c'est-à-dire les lignes discontinues dont l'ensemble compose la déformation continue, sont différentes suivant l'état du fer : elles sont exclusivement droites sur le fer γ, courbes sur le fer β, mixtes et plus généralement courbes sur le fer α. Il en résulte que le fer γ a des plans de facile translation que nous avons trouvés parallèles aux quatre paires de faces de l'octaèdre; le fer β n'a pas de plans de translation; dans le fer α, la translation est difficile et, d'ailleurs, comme l'ont annoncé MM. Ewing et Rosenhain, parallèle encore aux faces de l'octaèdre, quand elle se produit.

Les macles du fer α sont connues depuis longtemps sous le nom de *lamelles de Neumann*. Mais, comme la position et la loi de ces macles ont été très controversées, il ne paraissait pas inutile de les examiner une fois de plus sur des échantillons très

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 122.

(2) Pour le fer β, l'intervalle de stabilité ne pouvant être étendu à la température ordinaire, on est obligé d'opérer vers 800°. Il faut donc, pour conserver les surfaces métalliques, se placer dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote. Le poinçon d'acier trempé est remplacé par un poinçon de quartz fondu.

favorables. Nos résultats ont confirmé les conclusions de Linck : la loi de macle est probablement celle de la fluorine, mais le plan d'accolement est un plan a^2. Il ne se produit pas de macles par recuit après déformation.

Dans le fer β, nous n'avons obtenu ni macles mécaniques, ni macles par recuit après déformation.

Dans le fer γ, comme dans le cuivre et ses alliages, le recuit après déformation donne très facilement des macles. Pour en déterminer la loi, à défaut de cristaux isolés, on fait une coupe au hasard sur un échantillon à gros grains et, sur cette coupe préalablement polie, on cherche, en s'aidant des lignes de translation et des figures de pression, un grain maclé de diamètre suffisant qui présente approximativement une face p. A travers ce grain, on fait passer une coupe b^1 et l'on rectifie la taille, s'il y a lieu. La macle est celle de la fluorine, avec a^1 pour plan de macle et plan d'accolement. On obtient mécaniquement la même macle, pourvu que la déformation soit poussée assez loin : la macle mécanique paraît donc être ici la limite de la translation dite *simple*, qui ne laisse pas de traces reconnaissables après repolissage.

Finalement, les caractères cristallographiques distinctifs des trois variétés du fer se résument dans le Tableau suivant :

		α.	β.	γ.
Translation parallèle à		a^1, difficile	absence	a^1, facile
Lignes courbes		dominantes	exclusives	absence
Macles mécaniques	plan de macle	a^1	absence	a^1
	plan d'accolement	a^2		a^1
Macles par recuit	plan de macle	absence	absence	a^1
	plan d'accolement			a^1

Comme terme de comparaison, nous avons fait aussi des expériences sur le nickel.

Entre les deux états allotropiques de ce métal, nous n'avons pas trouvé de différences cristallographiques. Si l'on pratique des déformations sur un échantillon poli, d'abord à une température supérieure à celle de la disparition du magnétisme, puis, sans rien effacer, à la température ordinaire, on voit que les secondes déformations continuent simplement les premières. Dans les deux cas, la translation est parallèle à a^1. Le nickel β correspond donc au fer γ et le nickel α au fer α, à cela près que la déformation par translation y est fondamentale et non accessoire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'oxygène sur le rubidium-ammonium.* Note de M. E. RENGADE, présentée par M. H. Moissan.

Les oxydes de rubidium n'ont pas été étudiés d'une manière systématique. Beketoff [1] a préparé le protoxyde Rb^2O en combinant le métal avec la quantité théorique d'oxygène. Quelques années plus tard, Erdmann et Köthner [2] étudiant la combustion du rubidium dans l'oxygène, ont préparé le composé RbO^2 et ont cru pouvoir conclure de leurs expériences que c'était le seul oxyde de ce métal qui existât réellement.

Cependant M. Joannis avait obtenu par l'oxydation du potassammonium trois oxydes K^2O^2, K^2O^3, K^2O^4 [3].

L'oxydation du cæsium-ammonium [4] m'ayant donné une réaction absolument analogue, avec formation des corps Cs^2O^2, Cs^2O^3 et Cs^2O^4, on pouvait penser que le rubidium, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles du potassium et celles du cæsium se comporterait d'une façon analogue.

L'expérience n'a vérifié que partiellement ces prévisions : en oxydant rapidement du rubidium dissous dans un excès d'ammoniac liquéfié il se produit, en même temps que la couleur bleue de la solution disparaît, un précipité très volumineux, d'un blanc légèrement rosé, et dont la composition répond bien à la formule Rb^2O^2 (trouvé : augmentation de poids à partir du métal, 19,4 pour 100 au lieu de 18,7; oxygène actif par milliatome de métal, $5^{cm^3},7$ au lieu de $5^{cm^3},6$). Cet oxyde, en suspension dans l'ammoniac liquéfié, continue à absorber l'oxygène en passant peu à peu au jaune serin, en même temps que son volume diminue beaucoup. Quand l'absorption est complète, la composition du précipité répond à la formule Rb^2O^4 (trouvé : augmentation de poids, 37,06 au lieu de 37,42; oxygène actif, $15^{cm^3},7$ au lieu de $16^{cm^3},8$).

Mais entre ces deux limites, la coloration du précipité en suspension dans l'ammoniac passe graduellement du blanc au jaune, sans qu'aucune teinte intermédiaire plus foncée indique, comme dans le cas du potassium ou du cæsium, la formation d'un oxyde Rb^2O^3.

On voit ainsi qu'indépendamment du peroxyde Rb^2O^4, déjà préparé par

---

(1) BEKETOFF, *Bull. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. I, 1894, p. 117.

(2) ERDMANN et KÖTHNER, *Liebig's Annalen*, t. CCXCIV, 1897, p. 55.

(3) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1370. — *Ann. de Chimie et de Physique*, 8e série, t. VII, 1906, p. 64.

(4) E. RENGADE, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 1536.

une autre voie, par Erdmann et Köthner, le rubidium forme un bioxyde Rb^2O^2.

Quant à l'oxyde intermédiaire Rb^2O^3, dont les analogies avec le cæsium et le potassium permettaient de prévoir l'existence, ou bien il ne se forme pas dans ces conditions, ou bien sa couleur est intermédiaire entre celles déjà assez voisines de Rb^2O^2 et Rb^2O^4, et il n'est pas possible de s'apercevoir directement de sa formation.

Il importe, du reste, d'opérer le plus rapidement possible, en agitant énergiquement, l'oxydation du métal ammonium. Il se produit en effet, comme dans le cas du cæsium, une réaction secondaire entre le métal ammonium et le bioxyde déjà précipité, avec formation d'hydrate RbOH et d'amidure. On obtient donc, si l'on n'opère pas assez vite, un bioxyde mélangé d'amidure, et qui fait explosion quand on le chauffe, avec dégagement d'azote et volatilisation de rubidium :

$$2\,RbAzH^3 + Rb^2O^2 = 2\,RbOH + 2\,RbAzH^2,$$
$$RbAzH^2 + Rb^2O^2 = 2\,RbOH + Rb + Az.$$

J'ai vérifié du reste que cette même réaction secondaire se produit avec le potassium.

En définitive, on voit que les trois métaux potassium, rubidium, cæsium, dissous dans un excès d'ammoniac liquéfié, donnent, en présence de l'oxygène, d'abord un bioxyde blanc, et en dernier lieu un tétroxyde jaune. Mais le potassium et le cæsium donnent, de plus, un trioxyde plus foncé, dont on n'aperçoit pas la formation avec le rubidium.

Ces oxydes, pour être purs, doivent être formés très rapidement : une oxydation lente donne un bioxyde mélangé d'hydrate et d'amidure, et, par conséquent, des oxydes supérieurs mélangés des produits d'oxydation de l'amidure : azotite et azotate.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les pyrazolones. Nouvelles méthodes de synthèse des pyrazolones.* Note de MM. **Ch. Moureu** et **I. Lazennec**, présentée par M. H. Moissan.

1. M. Rothenburg a montré que le phénylpropiolate d'éthyle, traité par l'hydrate d'hydrazine ou la phénylhydrazine, donne des pyrazolones, 1^{mol} d'alcool étant éliminée, et que celles-ci sont identiques aux pyrazolones obtenues à partir du benzoylacétate d'éthyle.

Nous avons généralisé cette observation : l'amylpropiolate d'éthyle

$C^5H^{11} - C \equiv C - CO^2C^2H^5$ et le caproylacétate d'éthyle

$$C^5H^{11} - CO - CH^2 - CO^2C^2H^5,$$

par exemple, nous ont fourni, avec la phénylhydrazine, $C^6H^5AzH - AzH^2$, la même amylphénylpyrazolone fusible à 96°; pareillement l'hexylpropiolate d'éthyle $C^6H^{13} - C \equiv C - CO^2C^2H^5$, et l'heptylylacétate de méthyle $C^6H^{13} - CO - CH^2 - CO^2CH^3$ conduisent à la même hexylphénylpyrazolone, qui fond à 84°-85°.

Nous discuterons plus loin le mécanisme de la réaction dans le cas des éthers acétyléniques.

2. En faisant réagir l'hydrazine sur les amides acétyléniques, nous avons obtenu, avec élimination d'ammoniaque, encore les mêmes pyrazolones qu'à partir des éthers acétyléniques ou des éthers β-cétoniques : la phénylpropiolamide $C^6H^5 - C \equiv C - COAzH^2$, par exemple, traitée à chaud par l'hydrazine $AzH^2 - AzH^2$, fournit une phénylpyrazolone fusible à 237°, qui est identique à la phénylpyrazolone obtenue avec le phénylpropiolate d'éthyle ou le benzoylacétate d'éthyle.

3. Enfin, nous avons trouvé un troisième nouveau mode de synthèse des pyrazolones en faisant agir les hydrazines sur les éthers acryliques β-oxyalcoylés, que l'un de nous a obtenus dernièrement par fixation directe de molécules alcooliques sur la triple liaison des éthers acétyléniques [1].

L'hydrate d'hydrazine et l'éther phényléthoxyacrylique

$$C^6H^5 - C(OC^2H^5) = CH - CO^2C^2H^5,$$

par exemple, donnent ainsi, avec élimination de 2^{mol} d'alcool, une phénylpyrazolone; celle-ci, fusible à 237°, est identique à la pyrazolone précédemment décrite, issue de l'éther acétylénique, de l'éther β-cétonique, ou de l'amide acétylénique.

De même la phénylhydrazine et l'éther phényléthoxyacrylique donnent naissance à une diphénylpyrazolone; mais le composé, qui fond à 256°, est nettement différent de la diphénylpyrazolone obtenue avec le phénylpropiolate d'éthyle ou le benzoylacétate d'éthyle, laquelle fond à 136°; il est identique, par contre, à la diphénylpyrazolone préparée par M. Knorr en soumettant à l'action de la chaleur la phénylhydrazine cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - COAzH - AzH - C^6H^5$ (*Berichte,* t. XX, p. 1107).

Pareillement l'amylphénylpyrazolone issue de l'éther amyléthoxyacrylique, qui fond vers 280°, et l'hexylphénylpyrazolone issue de l'éther hexyléthoxyacrylique, qui fond vers 270°, sont différentes de l'amylphénylpyrazolone, et de l'hexylphénylpyrazolone ci-dessus décrites, qui sont respectivement fusibles à 96° et à 84°, et qui proviennent des éthers acétyléniques ou β-cétoniques correspondants.

---

(1) Ch. Moureu, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXI, p. 493.

4. Expliquons maintenant le mécanisme de ces réactions :

1° En premier lieu, la diphénylpyrazolone issue de l'éther phényl-éthoxyacrylique, étant identique avec celle qui provient de la phényl-hydrazine cinnamique, s'est nécessairement formée en deux phases, avec élimination d'une molécule d'alcool dans chacune d'elles : il y a formation d'une phénylhydrazine dans la première phase, et la chaîne se ferme dans la seconde :

$$a.\quad C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH-COOC^2H^5+H^2Az-AzH-C^6H^5$$
$$=C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH-COAzH-AzH-C^6H^5+C^2H^5OH,$$

$$b.\quad C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH-COAzH-AzH-C^6H^5$$
$$=C^2H^5OH+\begin{array}{ccc} & CH\!-\!-\!-\!-CO & \\ C^6H^5-C & (4,3,5,2,1) & AzH \\ & Az-C^6H^5 & \end{array}$$

1-5 Diphényl-3 Pyrazolone.

La même théorie s'applique naturellement à la formation des autres pyrazolones par l'action des hydrazines sur les divers éthers acryliques β-oxyalcoylés; il se produit d'abord une hydrazine et celle-ci, en perdant de l'alcool, donne une pyrazolone.

2° Quel est maintenant le mécanisme de la réaction des hydrazines sur les éthers acétyléniques? M. Büchner, qui a opéré sur la phénylhydrazine et l'éther de l'acide acétylène-dicarbonique, pense que l'hydrazine se fixe d'abord sur la liaison acétylénique; la chaîne se fermerait aussitôt avec élimination d'alcool (*Berichte*, t. XXII, p. 2929). M. Rothenburg, au contraire, raisonnant sur l'hydrate d'hydrazine, admet que ce corps, en agissant sur le phénylpropiolate d'éthyle, fixe d'abord 1^{mol} d'eau sur ce dernier, et le convertit ainsi en benzoylacétate d'éthyle; celui-ci donne ensuite la réaction classique : élimination d'eau, puis d'alcool (*Berichte*, t. XXVI, p. 1719).

Remarquons d'abord que la phénylhydrazine agit fort bien en l'absence de l'eau sur le phénylpropiolate d'éthyle et sur les autres éthers acétyléniques et qu'elle fournit ainsi les mêmes pyrazolones que les éthers β-cétoniques (voir plus haut); l'eau, quand elle est présente, n'intervient donc pas dans la réaction des hydrazines sur les éthers acétyléniques.

On pourrait supposer que l'attaque de la molécule d'éther acétylénique se fait par la fonction éther-sel; il y aurait ainsi, avec élimination d'alcool,

formation momentanée d'une hydrazide acétylénique

$$R - C \equiv C - CO\,AzH - AzHR',$$

qui s'isomériserait aussitôt en pyrazolone. Dans le cas de l'hydrazine simple, $AzH^2 - AzH^2$, cette théorie pourrait, à la rigueur, se défendre; car, par raison de symétrie, les pyrazolones monosubstituées obtenues doivent être les mêmes, de quelque manière que l'hydrate d'hydrazine attaque les éthers acétyléniques. Mais il n'en est plus ainsi avec la phénylhydrazine et les diverses hydrazines substituées; si, en effet, l'attaque se faisait par la fonction éther-sel, les pyrazolones disubstituées obtenues seraient identiques à celles qui proviennent du traitement des éthers acryliques β-oxysubstitués; or, celles-ci en diffèrent nettement; il faut en conclure que c'est sur la liaison acétylénique que se porte d'abord l'action des hydrazines quand on les met en présence des éthers acétyléniques :

$$C^6H^5 - C \equiv C - COOC^2H^5 \rightarrow C^6H^5 - \underset{\displaystyle \overset{|}{AzH} - AzHC^6H^5}{C} = CH - COOC^2H^5 \rightarrow \begin{array}{ccc} CH & \text{———} & CO \\ C^6H^5 - C & & AzC^6H^5, \\ & AzH & \end{array}$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les migrations phényliques chez les halohydrines et chez les α-glycols*. Note de M. TIFFENEAU, présentée par M. A. Haller.

A la suite de mes recherches sur les migrations phényliques qui accompagnent la transformation des halohydrines [1] en aldéhydes ou cétones, je m'étais proposé d'étudier parallèlement la transformation des halohydrines et celle des glycols correspondants. J'avais ainsi montré que le méthylphénylglycol dissymétrique et son homologue para se transforment en méthylphénylacétaldéhyde et en méthylparatoluylaldéhyde [2] tandis que les iodhydrines des mêmes glycols se transposent respectivement en phénylacétone et en paratolylacétone [3].

Dans ce groupe des glycols primaires tertiaires, il me restait à examiner comment se transforme le diphénylglycol dissymétrique

$$(C^6H^5)^2 - COH - CH^2OH$$

---

[1] TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1505; t. CXXXVII, p. 989.

[2] TIFFENEAU, *Ibid.*, t. CXXXVII, p. 1260.

[3] TIFFENEAU, *Bulletin Soc. chim.*, 3e série, t. XXVI, p. 292.

dont l'iodhydrine se transpose comme je l'ai montré [1] en désoxybenzoïne. Ce glycol a été préparé par action du bromure de phénylmagnésium sur le glycolate d'éthyle [2]. Recristallisé dans l'alcool, on l'obtient pur fusible à 120°-121°. Chauffé avec de l'acide sulfurique au cinquième, il se transforme à peu près intégralement en diphénylacétaldéhyde, dont la semicarbazone recristallisée dans le benzène fond à 161°.

Dans le groupe des glycols primaires-secondaires, on sait que le phénylglycol ainsi que son iodhydrine $C^6H^5 - CHOH - CH^2I$ se transforment l'un et l'autre en phénylacétaldéhyde; mais pour chacun d'eux le mécanisme est différent :

$$C^6H^5 - CHOH - CH^2OH \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 - CH = CHOH \\ \text{ou} \\ C^6H^5 - \underset{\|}{C} - CH^2OH \end{matrix} \rightarrow C^6H^5 - CH^2 - CHO$$

$$C^6H^5 - CHOH - CH^2I \rightarrow \overrightarrow{C^6H^5 - CHOH - CH} = \rightarrow CHO - CH^2 - C^6H^5$$

la transformation de l'iodhydrine est comme on le voit accompagnée d'une migration du phényle.

Dans le groupe des glycols bisecondaires, on sait de même que l'iodhydrine de méthylphénylglycol symétrique dérivée du phénylpropylène se transforme avec migration du phényle en aldéhyde hydratropique (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, p. 276). Toutefois la transformation du glycol lui-même n'a pas encore été étudiée. Le méthylphénylglycol symétrique $C^6H^5 - CHOH - CHOH - CH^3$ a été préparé par ébullition du dibromophénylpropylène avec une solution aqueuse de carbonate de potassium à 1 pour 6 (Zincke, *Berichte*, t. XVII, p. 710). Chauffé avec l'acide sulfurique au cinquième, ce glycol se transforme quantitativement en phénylacétone

(1) Tiffeneau, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1506.

(2) Ce glycol vient d'être obtenu de la même façon et décrit par MM. Paal et Weidenkaff dans les *Berichte*, n° 9, p. 2063. J'avais déjà indiqué (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1260) le parti que l'on peut tirer des composés organomagnésiens pour la préparation des α-glycols. Depuis, dans un travail entrepris en collaboration avec M. Dorlencourt, nous avons obtenu par ce procédé : le diéthylméthylglycol et le diphénylméthylglycol fusible à 96° par action de C^2H^5MgBr et de C^6H^5MgBr sur le lactate d'éthyle; le diéthylphénylglycol fusible à 89°, par action de C^2H^5MgBr sur le phénylglycolate de méthyle; le diphényléthylglycol fusible à 117°, par action de C^2H^5MgBr sur la benzoïne. Tous ces glycols ont été préparés en vue d'étudier le mécanisme de la transposition de l'hydrobenzoïne. Aucun de ces glycols n'a fourni jusqu'ici de transposition moléculaire.

(semicarbazone fusible à 197°). On voit que les transformations du glycol et de son iodhydrine sont tout à fait différentes et que l'une s'accomplit, au contraire de l'autre, sans migration phénylique.

$$C^6H^5-(CHOH)^2-CH^3 \rightarrow C^6H^5-\underset{\|}{C}-CHOH-CH^3 \rightarrow C^6H^5-CH^2-CO-CH^3,$$

$$C^6H^5-CHOH-CHI-CH^3 \rightarrow \overrightarrow{C^6H^5-CHOH-\underset{\|}{C}}-CH^3 \rightarrow CHO-CH\begin{matrix}\diagup C^6H^5 \\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

Si maintenant nous groupons dans un tableau les formules des alcools intermédiaires (formules vinyliques ou formules avec valences pendantes) nous pourrons constater ce qui différencie ces transformations.

Alcools intermédiaires.

Dérivés des iodhydrines.		Dérivés des glycols.	
$\begin{matrix}C^6H^5 \\ CH^3\end{matrix}>COH-CH=$	(migration).	$\begin{matrix}C^6H^5 \\ CH^3\end{matrix}>C=CHOH$	(sans migr.).
$\begin{matrix}C^6H^5 \\ C^6H^5\end{matrix}>COH-CH=$	(migration).	$\begin{matrix}C^6H^5 \\ C^6H^5\end{matrix}>C=CHOH$	(sans migr.).
$C^6H^5-CHOH-CH=$	(migration).	$C^6H^5-CH=CHOH$	(sans migr.).
$C^6H^5-CHOH-\underset{\|}{C}-CH^3$	(migration).	$C^6H^5-\underset{\|}{C}-CHOH-CH^3$	(sans migr.).
$C^6H^5-CHOH-\underset{\|}{C}-C^6H^5$	(migration).	$C^6H^5-CHOH-\underset{\|}{C}-C^6H^5$	(avec migr.).

On voit en somme que la transformation des α-glycols diffère de celle des iodhydrines correspondantes en ce que l'élimination de H^2O chez les premiers s'effectue précisément à côté du C^6H^5, alors que chez les iodhydrines considérées l'oxhydrile voisin du C^6H^5 est laissé intact.

Or on conçoit que la transformation de l'hydrobenzoïne s'effectue avec migration phénylique comme chez ces iodhydrines, puisque, quelle que soit l'oxhydrile éliminé, un oxhydrile subsiste toujours au voisinage de l'autre C^6H^5.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide cinnaménylparaconique.* Note de M. J. Bougault, présentée par M. A. Haller.

I. Dans un travail assez récent, MM. Fittig et Batt [1] ont étudié la condensation de l'aldéhyde cinnamique avec le succinate de sodium en pré-

---

[1] *Liebig's Annalen*, t. CCCXXXI, 1904, p. 151.

sence d'anhydride acétique, espérant obtenir ainsi l'acide cinnaménylparaconique

$$C^6H^5 - CH = CH - \underset{\displaystyle \lfloor O \text{———————} \rfloor}{CH} - \overset{\displaystyle CO^2H}{\overset{|}{CH}} - CH^2 - CO,$$

et l'acide diéthylénique qui en dérive, l'acide cinnaménylisocrotonique

$$C^6H^5 - CH = CH - CH = CH - CH^2 - CO^2H.$$

Mais ils ont obtenu exclusivement ce dernier acide, accompagné de quantités variables d'acide cinnamique et d'autres composés non acides dont je n'ai pas à m'occuper ici.

Dans le but de me procurer cet acide cinnaménylisocrotonique dont j'ai besoin pour un travail que je poursuis en ce moment, j'ai reproduit l'expérience de ces savants, en suivant rigoureusement leurs indications. Mes résultats ont été totalement différents : j'ai obtenu uniquement l'acide cinnaménylparaconique (P. f. 145°) et pas trace d'acide cinnaménylisocrotonique (P. f. 112°) que les auteurs cités avaient seul obtenu.

II. L'acide cinnaménylparaconique n'ayant jamais été préparé jusqu'ici, je le décrirai rapidement.

Je renvoie pour sa préparation au travail de MM. Fittig et Batt, puisque, je le répète, j'ai suivi leurs indications; en faisant observer toutefois qu'il est indispensable de ne pas chauffer l'acide libre en présence de l'eau, car il se décompose dans ces conditions comme on le verra plus loin.

La formule, indiquée plus haut pour représenter cet acide, est justifiée : 1° par le dosage de C et de H; 2° par le titrage acidimétrique : il se comporte comme un acide monobasique quand on ajoute la soude peu à peu jusqu'à virage de la phtaléine, et comme un acide bibasique, lorsque, après avoir ajouté un excès de soude, on revient à la neutralité par l'acide sulfurique; 3° par la fixation de Br^2 sur la double liaison.

III. L'acide cinnaménylparaconique fond à 145° sans décomposition. Il est très peu soluble dans l'eau, dans la benzine, dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'éther, dans le chloroforme, un peu plus dans l'alcool froid ($0^g,50$ à $0^g,60$ pour 100), beaucoup plus soluble à chaud.

Dissous à froid dans une solution aqueuse de carbonate de sodium, il en est immédiatement reprécipité par addition d'un acide fort; mais après dissolution, même à froid, dans la soude, il n'est plus reprécipité par acidulation au moins immédiatement. La reprécipitation ne se fait qu'au bout de plusieurs heures, sans doute après retour de l'acide cinnaménylitamalique soluble

$$C^6H^5 - CH = CH - CHOH - \overset{\displaystyle CO^2H}{\overset{|}{CH}} - CH^2 - CO^2H$$

à l'acide cinnaménylparaconique insoluble.

La propriété la plus remarquable de cet acide est sa facile décomposition par ébullition avec l'eau. Une demi-heure d'ébullition suffit pour le convertir en acide cinnaménylisocrotonique, acide que MM. Fittig et Batt ont obtenu directement dans la condensation de l'aldéhyde cinnamique avec le succinate de sodium, sans constater la formation préalable d'acide cinnaménylparaconique que je démontre ici.

Peut-être une pareille décomposition a-t-elle eu lieu au cours des traitements effectués par ces savants pour sortir l'acide de la masse noirâtre épaisse, premier produit de la condensation. Ceci expliquerait la différence de nos résultats.

En solution alcaline l'acide cinnaménylparaconique (ou plus exactement l'acide cinnaménylitamalique qui se produit alors) est très stable, l'ébullition ne l'altère pas après 1 heure.

IV. L'acide cinnaménylparaconique fixe facilement Br^2 lorsqu'on additionne de brome l'acide pulvérisé, en suspension dans le chloroforme.

Le bibromure est cristallisé, fond à 205° en se décomposant. Il est fort peu soluble dans les dissolvants usuels et se purifie le mieux par dissolution dans l'alcool bouillant. La solution aqueuse de carbonate de sodium le dissout à froid sans l'altérer; à chaud, il y a décomposition totale; tout le brome passe à l'état de bromure de sodium; il se forme, en outre, de l'aldéhyde benzoïque; les autres produits de décomposition n'ont pas encore été étudiés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les relations entre groupements fonctionnels en positions éloignées. Imines cycliques.* Note de MM. **E.-E. Blaise** et **Houillon**, présentée par M. A. Haller.

Si l'on considère une chaîne carbonée ouverte, les centres de gravité des atomes de carbone peuvent se placer dans un même plan, tant que la chaîne ne renferme pas plus de cinq atomes de carbone. Au delà de ce nombre, ils ne peuvent se placer que sur une hélice. Si l'on examine la cyclisation des chaînes carbonées, on voit qu'elle peut se produire de deux manières : ou bien les centres de gravité des atomes de carbone se placent dans un même plan au prix d'une tension moléculaire qui croît indéfiniment, ou bien, il y a cyclisation aux dépens des atomes de carbone terminaux, sans que le reste de la chaîne carbonée perde sa forme héliçoïdale. Dans cette dernière hypothèse, la facilité avec laquelle

se produira la cyclisation sera une fonction de l'éloignement des atomes de carbone terminaux, et cette fonction sera périodique.

Il est facile de voir, en effet, que, si le nombre des atomes de carbone intermédiaires s'accroît, la distance qui sépare les atomes de carbone terminaux passe par une série de maxima et minima consécutifs. S'il s'agit de la formation de chaînes homocycliques carbonées, ce second mode de cyclisation apparaît comme infiniment peu probable ; il semble, en effet, que les spires interposées entre les carbones terminaux doivent constituer un obstacle stérique insurmontable. S'il s'agit, au contraire, de la fermeture de chaînes hétérocycliques sur un atome d'oxygène ou d'azote, le second mode de cyclisation n'apparaît plus comme invraisemblable et, dès lors, il y avait lieu de se demander si l'expérience pourrait mettre en évidence l'existence d'une périodicité réelle dans la fermeture des chaînes hétérocycliques. C'est dans ce but qu'ont été entreprises les recherches résumées dans la présente Note, et relatives aux imines cycliques. On sait que ces imines se forment par action de la chaleur sur les chlorhydrates des diamines, et l'existence de la décaméthylène-imine obtenue par MM. Phookan et F. Krafft semblait favorable à l'idée de périodicité. Nous nous sommes adressés, de notre côté, à l'octométhylène-imine. Le chlorhydrate de l'octométhylène-diamine donne en effet, par action de la chaleur, un carbure diéthylénique et une base secondaire cyclique. Cette base devait être l'octométhylène-imine. Toutefois, comme d'autres recherches, effectuées dans le même ordre d'idées, et qui seront publiées ultérieurement, nous avaient déjà montré que la cyclisation peut s'accompagner de transpositions moléculaires, il était nécessaire d'établir d'abord la constitution de la base obtenue. Guidés par ces mêmes recherches, il nous parut possible que la base obtenue fût de l'α-propylpipéridine soit de l'α-*n*-butylpyrrolidine, soit, enfin, un mélange de ces deux bases. Le produit obtenu par action de la chaleur sur le chlorhydrate de l'octométhylène-diamine bout exactement au même point que la conicine inactive ; par contre, les dérivés qu'il donne sont absolument différents de ceux que fournit la conicine. En particulier, il nous a été impossible d'obtenir la moindre trace d'un chloroplatinate possédant les propriétés caractéristiques de celui que donne cette dernière base. Restait donc à examiner l'hypothèse où la base eût été de nature pyrrolidique. Comme il eût été difficile d'établir analytiquement l'existence d'une chaîne pyrrolidique, nous nous sommes adressés à la méthode synthétique et nous avons préparé l'α-*n*-butylpyrrolidine, non sans difficulté,

par la série des réactions suivantes :

$$C^4H^9 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

$$\rightarrow C^4H^9 - C\begin{cases} CH^2 - CH^2 - CO^2H \\ N - NH - C^6H^5 \end{cases} \rightarrow C^4H^9 - CH\begin{cases} CH^2 - CH^2 - CO^2H \\ NH^2 \end{cases}$$

$$\rightarrow C^4H^9 - CH\begin{array}{c} CH^2 - CH^2 \\ \quad\quad\quad\; CO \\ NH \end{array} \rightarrow C^4H^9 - CH\begin{array}{c} CH^2 - CH^2 \\ \quad\quad\quad\; CH^2 \\ NH \end{array}$$

La butylpyrrolidine ainsi obtenue est un liquide à odeur rappelant fortement celle de la conicine, elle bout au même point que l'octométhylène imine présumée et constitue une base forte. Elle est d'ailleurs identique à l'octométhylène imine, toutes deux donnent le même chloroplatinate, fondant à 123°, le même chloraurate, qui fond à 89° et, enfin, la même urée qui fond à 152°. Il n'existe entre ces deux bases qu'une différence de pureté, la base obtenue à partir de la diamine étant un peu moins pure que la base synthétique.

La formation d'une base pyrrolidique à partir du chlorhydrate de l'octométhylènediamine met donc, d'une part, en évidence une migration intéressante, et, d'autre part, elle montre que l'existence d'une périodicité dans la cyclisation des imines est infiniment peu probable.

En effet, au point de vue stéréochimique, la formation de l'octométhylène-imine serait comparable à celle de la triméthylène-imine; or cette dernière peut être obtenue assez aisément, tandis que l'octométhylène-imine ne se forme pas. Nous nous proposons, d'ailleurs, de préparer l'hexylpyrrolidine qui sera sans doute identique à la décaméthylène-imine de MM. Phookan et Krafft, ce qui ôtera tout doute à ce sujet. Nous ajouterons enfin que la réduction de la cyclohexanone-isoxime a donné à M. Wallach une base qui est sans doute la véritable hexaméthylène imine. Il n'est pas étonnant que cette base diffère de celle obtenue par M. Braun en partant de l'hexaméthylènediamine, car celle-ci doit probablement être constituée par de l'α-éthylpyrrolidine plus ou moins pure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Basicité de l'oxygène du xanthyle. Sels doubles halogénés xanthyl-métalliques.* Note de MM. **R. Fosse** et **L. Lesage**, présentée par M. A. Haller.

Le *xanthyle* ou diphénopyryle :

CH —

O

radical *non azoté*, univalent, dérivé du *xanthane* [1] ou diphénopyrane, peut donner avec les halogènes (Cl, Br) et certains métaux, une série assez riche de combinaisons, dont les formules sont, en général, comparables aux sels doubles correspondants du potassium.

Chloroplatinate de xanthyle :

$$PtCl^4 + 2\left[Cl - O\left\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\right\rangle CH\right],$$

poudre orangée.

Bromoplatinate de xanthyle :

$$PtBr^4 + 2\left[Br - O\left\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\right\rangle CH\right],$$

précipité jaune orangé.

Chloro-aurate de xanthyle :

$$AuCl^3 + Cl - O\left\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\right\rangle CH,$$

cristaux microscopiques jaunes.

Bromo-aurate de xanthyle :

$$AuBr^3 + Br - O\left\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\right\rangle CH,$$

petits cristaux rouge brique.

Chlorure d'uranyle et de xanthyle :

$$UO^2Cl^2 + 2\left[Cl - O\left\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\right\rangle CH\right],$$

cristaux prismatiques jaune d'or.

Bromure d'uranyle et de xanthyle :

$$UO^2Br^2 + 2\left[Br - O\left\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\right\rangle CH\right],$$

cristaux jaunes.

Bromoferrate de xanthyle :

$$FeBr^3 + Br - O\left\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\right\rangle CH,$$

cristaux microscopiques rouge vif.

Bromure de zinc et de xanthyle :

$$ZnBr^2 + 2\left[Br - O\left\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\right\rangle CH\right],$$

cristaux jaune orangé.

---

(1) Improprement désigné *xanthène*.

Bromure de cuivre et de xanthyle :

$$CuBr^2 + 2\left[Br - O\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\rangle CH\right],$$

petits cristaux violet sombre.

Bromure de cadmium et de xanthyle :

$$CdBr^2 + 2\left[Br - O\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\rangle CH\right],$$

petits cristaux jaunes.

Bromure de plomb et de xanthyle :

$$2PbBr^2 + Br - O\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\rangle CH,$$

petits cristaux marron clair.

Bromure de mercure et de xanthyle :

$$3HgBr^2 + 4\left[Br - O\langle\frac{C^6H^4}{C^6H^4}\rangle CH\right],$$

cristaux jaune d'or.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Production de feuilles en cornet par traumatismes.* Note de M. L. **Blaringhem**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Les *ascidies* ou feuilles en cornet sont des anomalies relativement rares. Bien connues et étudiées dans les genres *Nepenthes* et *Sarracenia* où elles prennent la valeur de caractères de familles, on les trouve parfois en abondance sur quelques individus aberrants qui les produisent assez fidèlement chaque année, s'ils sont vivaces [*Ficus* de Calcutta (1), *Saxifraga crassifolia* et *S. ciliata* (2), *Cytisus candicans Attleyanus* (3), divers Tilleuls, etc.]. D'autre part, Hugo de Vries (3) a montré l'hérédité partielle des ascidies par voie de semis; mais jusqu'ici on ne sait rien sur l'origine des individus qui présentent ces anomalies; de nombreuses observations et des expériences me permettent d'attribuer leur production à des mutilations.

---

(1) C. de Candolle, *Sur un Ficus à hypoascidies* (*Archives des Sc. phys. et natur. de Genève*, 4e période, t. XII, 1901, p. 623-631).

(2) O. Penzig, *Pflanzenteratologie*, I, p. 456. (Les ascidies des Saxifrages ont été étudiées récemment par H. de Vries, Maheu et Gillot, Montemartini, Massalongo.)

(3) H. de Vries, *Over de erfelykheid van Synfisen* (résumé dans *Botanischer Jahresbericht*, XXIII, 2) et *Ueber die Periodicität der partiellen Variationen* (*Ber. d. deut. bot. Gesel.*, t. XVII, p. 45-51).

La section de la tige principale des végétaux ligneux et herbacés est d'ordinaire suivie du développement rapide de nombreux rejets en partie anormaux. Les ascidies en particulier se trouvent dans ce cas sur les pousses de *Tilia sylvestris*, *Acer Pseudo-platamus*, *Fraxinus excelsior*, *Hibiscus Rosa-sinensis*, *Corylus Avellana*; elles sont le plus souvent isolées; toutefois, dans un taillis de Noisetiers dont les troncs de 4^{cm} à 6^{cm} de diamètre avaient été coupés au ras du sol dans le mois de mars de 1905, j'ai pu observer au mois d'août de la même année, sur 12 feuilles portées par un rejet, 7 feuilles peltées ou ascidiformes, alors que les arbustes voisins non taillés n'en présentaient aucune. On peut récolter aussi une bonne proportion de folioles en cornets sur les feuilles à folioles multiples que donne le *Trifolium pratense* après la seconde coupe.

Dans des essais faits en 1905 en vue de provoquer des fascies et des anomalies florales, j'ai obtenu des ascidies sur les rejets fasciés ou non de *Fagopyrum esculentum*, *Œnothera biennis* et *Zea Mays*.

Le Maïs, que j'étudie tout spécialement depuis 1901, m'a fourni le plus grand nombre de feuilles en tube et j'ai pu en vérifier l'hérédité partielle dans plusieurs lignées. Les premières gaines tubulées furent observées sur des rejets dont la panicule mâle portait des graines femelles fertiles. La descendance suivie depuis 1903, sans mutilation nouvelle, fournit des variations de toutes sortes partiellement héréditaires (1) et en particulier les gaines tubulées rentrent dans cette catégorie.

Dans les cultures de 1905 l'épreuve de l'hérédité fut très remarquable pour l'un des lots. La plante mère, développée en 1904, ne portait qu'une seule gaine tubulée, correspondant à la sixième feuille. Sur 23 descendants de cette plante, 13 présentèrent des ascidies (plus de 50 pour 100) résultant de la suture des bords des feuilles ou même des bractées d'enveloppe de l'inflorescence femelle, La fréquence de l'anomalie, considérablement accrue, permit d'en étudier la périodicité :

Les feuilles...	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	(comptées à partir de la base)
fournissent...	0	0	1	6	11	8	5	1	2	0	ascidies

La suture des bords de la feuille se prolonge parfois au delà de la ligule. Comme cas extrême observé, on peut signaler un tube de 42^{cm} de longueur dont 19^{cm} appartiennent à la gaine; cette ascidie développée sous la panicule terminale la renfermait comme dans une spathe, rendant presque impossible la dispersion du pollen. Le caractère très singulier de cette sommité attirait les yeux à longue distance et il n'est pas douteux que cette anomalie ne soit très rare, puisqu'on ne l'a jamais signalée à ma connaissance.

Les gaines tubulées sont un caractère nouveau et aberrant pour le *Zea*

(1) L. Blaringhem, *Anomalies héréditaires provoquées par des traumatismes* (*Comptes rendus*, t. CXL, 6 février 1905).

Mays, mais ne sont pas inconnues dans la famille des Graminées. Depuis longtemps Dupont, Trécul, Godron ont insisté sur la valeur de ce caractère pour la diagnose des genres ou des espèces de *Melica*, *Glyceria*, etc. Il ne paraît pas impossible, d'après les résultats obtenus jusqu'ici dans les cultures, de fixer la variation apparue dans le Maïs; quoi qu'il en soit, les faits précédents montrent le rôle des mutilations dans la production de caractères nouveaux et partiellement héréditaires.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Origine des matériaux utilisés par l'ovaire.* Note de M. **Jean Friedel**, présentée par M. Gaston Bonnier.

La capacité assimilatrice des carpelles verts de la plupart des plantes est connue depuis longtemps. J'ai vérifié le fait sur un grand nombre d'espèces. Dans une expérience sur le *Ranunculus acris*, j'ai constaté, chez les carpelles, une assimilation sensiblement égale au cinquième de l'assimilation effectuée par le même poids de feuille. La capacité assimilatrice des carpelles peut donc être considérable. J'ai cherché à voir jusqu'à quel point cette assimilation pouvait suffire au développement de l'ovaire et à la production de graines.

Des fleurs épanouies, détachées de la plante, ont été conservées, le pédoncule plongeant dans une eau continuellement renouvelée. Au début, je déterminais le poids sec moyen des ovaires d'un lot de fleurs témoins. Au bout d'un temps plus ou moins long, des échantillons étaient prélevés pour déterminer les poids secs, d'autres ovaires étaient conservés pour tenter d'obtenir des graines. De nombreuses expériences ont été faites sur le *Galanthus nivalis*, le *Leucoium vernum*, le *Narcissus pseudonarcissus*, l'*Ornithogalum umbellatum*.

Exemple : *Galanthus nivalis*. — Le 31 janvier, des fleurs épanouies ont été mises en expérience. 16 ovaires témoins ont eu un poids sec moyen de $0^g,00412$.

Le 23 février, j'ai prélevé 4 ovaires : poids sec moyen, $0^g,00970$.

Le 5 mars, j'ai prélevé 4 ovaires : poids sec moyen, $0^g,01250$.

Deux beaux ovaires choisis sur une plante enracinée et qui se sont développés pendant le même temps ont donné, l'un, $0^g,01180$, et l'autre, $0^g,02100$.

L'augmentation de poids est manifeste; les résultats ont toujours été concordants.

Des ovaires de ces diverses plantes, conservés à l'obscurité, n'ont jamais présenté d'augmentation de poids sec; j'ai constaté parfois une légère diminution lorsque l'expérience avait duré très longtemps. Toutefois, l'augmentation de poids observée à la lumière peut être due soit à l'assimilation de l'organe lui-même, soit aux réserves du pédoncule.

Pour chercher à résoudre cette question, j'ai placé sur de la ouate humide des ovaires avec ou sans pédoncule dans des tubes à essai qui ont été ensuite scellés à la lampe. Dans ces conditions, l'assimilation chlorophyllienne a pour effet unique de récupérer le gaz carbonique perdu par respiration. Or je n'ai jamais constaté d'augmentation de poids sec chez les ovaires dépourvus de pédoncule maintenus en tubes scellés, tandis que, chez des ovaires également en tubes scellés, mais pourvus d'un pédoncule, j'ai observé fréquemment une augmentation de poids sec.

Exemple : *Narcissus pseudonarcissus.* — 26 mars. Poids moyen de 10 ovaires de fleurs épanouies, $0^g,0143$. (Le poids le plus faible était de $0^g,0097$; le plus fort, de $0^g,0208$.)

23 avril : obscurité, $0^g,0093$; air confiné sans pédoncule, $0^g,0177$; air confiné avec pédoncule, $0^g,0287$; fleurs à l'air libre, $0^g,0456$.

A l'air libre, l'augmentation de poids est très considérable; elle est faible dans l'air confiné.

Pour des ovaires d'*Ornithogalum umbellatum* pris dans la fleur épanouie, le poids sec moyen était de $0^g,255$. (8 mai.)

Le 18 mai, un ovaire semblable muni de son pédoncule et conservé en tube scellé avait atteint un poids sec de $0^g,0340$. Il y a ici une augmentation manifeste.

L'ovaire d'*Ornithogalum arabicum* est dépourvu de toute capacité assimilatrice comme je l'ai montré dans une précédente Note (*Comptes rendus*, 14 mai 1906). L'un de ces ovaires conservé avec un fort pédoncule a présenté une augmentation de poids sec considérable.

Le 10 mai, l'ovaire d'une fleur épanouie avait un poids sec de $0^g,0230$; le 31 mai, un ovaire semblable avait atteint un poids sec presque double $0^g,0403$.

Ainsi, dans des conditions où l'assimilation n'intervient pas, il peut y avoir une augmentation de poids sec provenant uniquement des réserves du pédoncule.

Plusieurs ovaires de fleurs coupées conservées à l'air libre ont donné des graines.

De cet ensemble de faits on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'ovaire utilise à la fois les produits de l'assimilation qui lui est propre et les réserves du pédoncule.

2° Si les conditions dans lesquelles il est placé suppriment l'un des deux modes de nutrition, l'ovaire peut, en utilisant le mode qui lui reste, arriver à son complet développement.

3° Les réserves du pédoncule ne peuvent être utilisées qu'à la lumière. Il y a un rapprochement à faire entre ce dernier résultat et un fait semblable constaté par M. Molliard dans ses recherches sur les cultures de Radis en milieux nutritifs organiques et par M. Lefèvre dans ses recherches sur l'assimilation des amines par les végétaux.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la longevité des graines*. Note de M. **Paul Becquerel**, présentée par M. Gaston Bonnier.

La durée de la faculté germinative des graines de la plupart des phanérogames n'est pas encore très bien connue. Elle varie considérablement non seulement d'une espèce à une autre, mais encore entre les individus d'une même espèce, car elle dépend de la résultante des actions d'un grand nombre de facteurs extérieurs ou internes que la graine subit selon son mode de conservation. La température et l'hygrométricité de l'atmosphère, l'air, l'eau, la lumière, l'enfouissement dans le sol, les bactéries, les animaux, enfin le degré de perméabilité des téguments de la graine, la nature de ses réserves nutritives et de son état de dessiccation sont autant de causes qui agissent directement sur la vitalité de l'embryon.

Beaucoup de savants se sont déjà occupés de cette question et ont apporté des observations sur des cas isolés, mais le seul travail d'ensemble où se trouvent exposés les faits les plus nombreux et les plus précis est encore celui d'Alph. de Candolle. En 1846, il avait semé 368 espèces de graines qu'il avait lui-même recueillies et conservées dans des sachets, à l'abri de l'humidité et de la lumière, pendant 14 années. Il constata alors que, sur les 368 espèces, 17 seulement conservèrent leur pouvoir germinatif très affaibli. Trois familles fournirent ces espèces : les Malvacées, 5 sur 10; les Légumineuses, 9 sur 45; les Labiées, 1 sur 30 [1].

Grâce à l'extrême obligeance de M. Costantin, Professeur de culture au Muséum, et au concours dévoué de M. Caille, chef du service de la Graineterie, qui ont mis à ma disposition toutes les graines les plus vieilles, dont la date d'arrivée au laboratoire était rigoureusement contrôlée, nous avons repris le travail d'Alph. de Candolle.

Nos recherches ont porté sur près de 550 espèces appartenant à 30 des familles les plus importantes des Monocotylédones et des Dicotylédones, et dont l'âge de la récolte variait entre 25 et 135 ans.

Les graines de chaque espèce, généralement au nombre minimum de 10, étaient soigneusement lavées dans de l'eau stérilisée, puis en partie décortiquées lorsque leur tégument paraissait trop imperméable. Ainsi

---

[1] Alph. de Candolle, *Sur la durée relative de la faculté des germes* (*Ann. sc. nat.*, série III, t. VI, p. 373).

préparées, elles étaient placées sur du coton hydrophyle aseptique humide dans un cristallisoir recouvert d'une plaque de verre, que l'on portait dans une étuve à la température constante de 28°.

Dans ces conditions levèrent chez les Légumineuses 18 espèces sur 90.

Ce furent : *Cassia bicapsularis* de 1819 ; *Cytisus biflorus* de 1822 ; *Leucæna leucocephala* de 1835 ; *Trifolium arvense* de 1838 ; *Ervum Lens* de 1841 ; *Dioclea pauciflora* de 1841 ; *Cytisus austriacus* de 1843 ; *Melilotus lutea* de 1851 ; *Acacia distachya* de 1853 ; *Mimosa glomerata* de 1853 ; *Crotatum ramosissimum* de 1867 ; *Dolichos fusarius* de 1868 ; *Astragalus brachyceras* de 1868 ; *Nomismia nummularis* de 1869 ; *Acacia cornigera* de 1869 ; *Trifolium cæspitosum* de 1878.

Dans la famille des Nélombées, nous avons obtenu la germination de trois espèces de Nelombo : *Nelumbium codophyllum* de 1850 ; *N. asperifolium* de 1858 et *N. speciosum* de 1888 [1].

Enfin nous avons eu une Malvacée sur 15 espèces : le *Lavatera pseudo-Olbia* de 1842 et une Labiée sur 14, le *Stachys nepetæfolia* de 1829.

Par contre, les graines des espèces appartenant aux familles suivantes : Graminées, Joncées, Liliacées, Urticées, Polygonées, Chénopodiacées, Datiscées, Renonculacées, Nymphéacées, Euphorbiacées, Crucifères, Papavéracées, Caryophyllées, Rosacées, Saxifragées, Onagrariées, Araliacées, Plombaginées, Solanées, Borraginées, Convolvulacées, Scrofularinées, Verbénacées, Plantaginées, Cucurbitacées et Caprifoliacées ne fournirent aucune germination.

Parmi les graines qui ne levèrent pas et dont l'âge variait de 30 à 60 ans, il nous faut signaler les graines de *Potentilla Tormentilla*, de *Rubus idæus*, de *Galium anglicum*, d'*Euphorbia Lathyris*, de *Sinapis arvensis*, de *Chenopodium polyspermum*, de *Sagina procumbens*, de *Papaver*, de *Corydalis claviculata*, de *Digitalis purpurea*, de *Verbascum Thapsus*, de *Nicotiana Tabacum* et de *Juncus bufonius*. Car ces graines ont été fréquemment citées par de nombreux observateurs, tels que Michalet, Sirodot, Boisduval, Heldreich, Peter, Bureau, J. Poisson et P. Fliche, comme pouvant conserver dans la terre, pendant beaucoup d'années et même plusieurs siècles, la faculté de germer. Le fait de les voir subitement apparaître, dans certaines localités où il n'y en avait jamais eu auparavant, après des remaniements du sol, des coupes de bois, des desséchements ou des mises en eau d'étangs, ne suffit pas à légitimer cette manière de voir. — Les changements de conditions de milieu et la multitude infinie des apports par les eaux, le vent, les oiseaux, les animaux et les hommes expliqueraient bien mieux cette arrivée subite d'espèces nouvelles. Et cela paraît d'autant plus vraisemblable que l'examen de ces vieilles graines conservées dans des sachets, à l'abri de la lumière, de l'eau, du froid et des moisissures, ce qui ne se rencontre pas souvent dans la nature, nous montre que, par suite de l'extrême perméabilité de leur tégument, de l'oxydation de leurs réserves nutritives et la désorganisation de l'embryon, elles ont perdu toute possibilité de vivre.

Seules les graines qui peuvent conserver leur pouvoir germinatif, pen-

---

[1] M. J. Poisson a fait germer en 1902 des akènes de *Nelumbium luteum* de 1848.

dant plus de 80 ans, comme celles de l'*Acacia bicapsularis*, de *Cytisus biflorus* et de *Leucœna leucocephala*, sont protégées par un tégument épais et possèdent des réserves peu oxydables.

Par des expériences réalisées avec l'appareil déjà décrit ici il y a deux ans ([1]), nous avons pu nous rendre compte de ce fait très important au point de vue de la biologie. C'est que dans ces graines l'imperméabilité de toutes les parties du tégument aux gaz de l'atmosphère a été réalisée naturellement d'une manière aussi parfaite que si elle avait été provoquée artificiellement par la dessiccation avec le vide, la baryte caustique et la chaleur ([2]).

Par conséquent nous avons là un exemple remarquable de vie latente où, pendant plus de 80 ans, c'est-à-dire depuis l'époque de la Restauration jusqu'à nos jours, tous les échanges gazeux entre ces graines et l'atmosphère ont été complètement interrompus.

Si jamais, l'embryon enfermé dans son tégument hermétiquement clos a respiré, il ne l'a fait que d'une manière imperceptible aux dépens d'une quantité de gaz infinitésimale puisque au bout de ce grand intervalle de temps il n'a pu encore utiliser tout ce qu'il devait y avoir d'oxygène dans l'intérieur de ses cellules ([3]).

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la maladie des Platanes due au* Gnomonia veneta (*Sacc. et Speg.*) *Klebahn* [Glœosporium nervisequum (*Fuck*) *Saccardo*] *particulièrement dans les pépinières*. Note de M. **J. Beauverie**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Comme il fallait s'y attendre, le printemps froid et humide que nous avons subi a amené une recrudescence de la maladie des Platanes, qui sont, au moins dans la région lyonnaise, dans un lamentable état. Le

---

([1]) Paul Becquerel, *Comptes rendus*, 1904, p. 1347.

([2]) Dans ses recherches sur les téguments des graines présentées en 1905 à l'Académie des sciences de Turin, Joseph Gola a démontré que, dans la nature, les graines à tégument imperméable et qui ne se gonflent même pas dans l'eau, sont extrêmement fréquentes chez les Légumineuses et les Malvacées.

([3]) Si dans ce travail nous n'avons pas mentionné les fameux cas de longévité de graines antiques provenant des greniers de César, des sépultures mérovingiennes, des sarcophages des Pharaons, c'est parce que de Candolle, Decaisne, et plus récemment Gain, opérant sur des échantillons authentiques, ont anéanti cette légende.

Glœosporium devient de plus en plus actif au fur et à mesure de ses attaques nouvelles. Nous avons antérieurement marqué les étapes de la nocivité du champignon du Platane [1]. Avant 1901, il ne s'attaque guère qu'aux feuilles et n'attire pas l'attention en tant que parasite dangereux; en 1901, nous signalons l'attaque des jeunes rameaux; en 1903, après un printemps froid et pluvieux, le champignon n'atteint plus seulement les jeunes rameaux mais les grosses branches et le tronc lui-même; certains arbres, placés dans des habitats particulièrement favorables au parasite, périssent. Les années suivantes, grâce à de meilleures conditions climatériques, le mal s'étend peu. Il n'en est pas de même pour l'année actuelle.

Nous ne reviendrons pas sur ce que nous avons dit antérieurement concernant l'évolution de la maladie chez les arbres âgés, nous bornant à constater que, souvent, actuellement, les feuilles au lieu de se désarticuler à la base du pétiole, par suite de l'attaque directe des grosses nervures ou du pétiole lui-même, peuvent être atteintes au niveau de la périphérie du limbe, le mal gagnant la partie inférieure de la feuille qui peut brunir et se dessécher sur place, sans tomber sur le sol; quelquefois, aussi, des rameaux herbacés, rongés au niveau de leur insertion sur les rameaux ligneux par le mycélium qui s'y trouvait déjà, tombent sur le sol avec leurs feuilles encore vertes et indemnes.

Nous avons particulièrement suivi l'évolution de la maladie dans les pépinières, où nous avons vu des carrés entiers ravagés; les victimes, parmi les sujets de trois ans notamment, peuvent s'y compter par centaines. La bienveillance de M. le professeur Gérard, directeur des cultures de la ville de Lyon, a singulièrement favorisé notre enquête.

Il est facile, avec un peu d'expérience, de constater si un arbre, d'apparence encore saine, possédant la plupart de ses feuilles en bon état, est condamné à périr en peu de jours. Dans ce cas, l'extrême flèche est morte, le rameau qui la constitue apparaît desséché; en regardant l'arbre attentivement nous voyons que quelques rameaux de l'année précédente sont desséchés, morts et couverts de conceptacles du *Glœosporium*. Nous avons fait la remarque importante que le mal part presque toujours des rameaux taillés l'année precédente, beaucoup plus rarement des feuilles et rameaux herbacés; de là le mal gagne les rameaux des années antérieures et enfin le tronc lui-même. Au niveau du rameau mort on voit alors sur l'écorce une tache lie de

---

(1) J. Beauverie, *Sur une forme particulièrement grave de la maladie des Platanes* (*Annales de la Soc. botanique de Lyon*, 1901). — *La maladie des Platanes, sa gravité* (*L'Horticulture nouvelle*). Lyon, 1903. Avec figures. — *La maladie des Platanes* (*Comptes rendus*, 22 juin 1903).

vin, puis brune, qui ne tarde pas à s'étendre circulairement; l'arbre n'a plus alors que peu de temps à végéter; ses feuilles sont encore saines, puis elles jaunissent. Sur la tache, et au niveau des lenticelles, apparaissent les conceptacles. Si l'on entaille l'écorce du tronc à différentes hauteurs, et notamment à la base, on constate que les tissus situés entre elles et le bois sont plus ou moins bruns, ce qui est l'indice de leur mortification. Bientôt l'arbre entier meurt et ses feuilles se dessèchent brusquement sur place; il présente alors l'aspect d'un arbre qui aurait subi l'asphyxie par le gaz d'éclairage au niveau de ses racines. Une telle destruction du végétal s'explique facilement : au niveau des taches brunes du tronc, le liber est détruit et l'on constate aisément au microscope que son emplacement est représenté par un vide et que seuls les rayons médullaires persistants relient le bois et l'écorce. La circulation de la sève descendante est donc interrompue, l'entre-écorce de tout le tronc se dessèche petit à petit, et de bonne heure vers la base, ce qui a fait croire à quelques praticiens que le mal se propageait des racines à la partie aérienne, tandis que c'est l'inverse qui a lieu. On constate dans les tissus de l'arbre, même dans des régions assez éloignées des taches brunes, l'existence de très fins et rares filaments mycéliens qui cheminent surtout par les cellules des rayons médullaires, en enpruntant leurs ponctuations; on peut en trouver aussi dans les cellules de l'écorce. Il est alors véritablement parasite, exerçant vraisemblablement au loin son action par l'intermédiaire de diastases qui préparent la désorganisation du liber. Le mycélium est plus abondant dans les parties tuées, où il vit en saprophyte; il y produit ses stromas qui font saillie par les lenticelles et se creusent bientôt en conceptacles conidifères.

Quel traitement convient-il d'appliquer? Pour les gros arbres, l'élagage des rameaux atteints, préconisé par M. Leclerc du Sablon, a donné les meilleurs résultats possibles et les arbres situés en rase campagne, qui n'ont pas subi ce traitement, sont en général aujourd'hui (surtout dans les régions basses et humides) bien plus atteints que ceux des villes. En pépinière, on ne peut garder cet espoir puisque le mal tue l'arbre en quelques jours. Il faudra dorénavant appliquer un traitement préventif. Les agents de contamination sont : les ascospores, comme l'a démontré Klebahn, les pycnospores et les conidies. Klebahn a réussi l'inoculation à l'aide de ces dernières obtenues en cultures artificielles; nous rappellerons que nous avons été le premier à signaler l'existence des conidies libres à l'état naturel; nous avons observé la présence de cet appareil conidien sous les plaques de rhytidome de platanes morts. Toutes ces semences, transportées par le vent, les chenilles, etc. sur les jeunes platanes, peuvent germer dès le commencement du printemps. Le mal débute presque toujours par l'extrémité des rameaux de l'année précédente qui ont subi la taille. Il faudra donc : 1° protéger dès l'hiver les plaies d'élagage, soit avec un des mastics à greffer, soit en les badigeonnant avec une solution anticryptogamique, par exemple celle que l'on emploie pour le traitement d'hiver de

l'anthracnose de la Vigne. Le mal débute quelquefois par les feuilles pour gagner les rameaux herbacés, les branches, et progressivement le tronc; il faudra donc : 2° procéder, dès l'apparition des premières feuilles, à des pulvérisations d'une solution anticryptogamique : bouillies cupriques, verdet, etc., et, au besoin, faire une deuxième pulvérisation sur les feuilles plus développées, si le temps reste humide. Lorsque le temps redevient définitivement chaud et sec, il n'y a plus de danger. Il ne faut pas oublier que ces traitements doivent être préventifs; il devient impossible d'atteindre le champignon lorsqu'il a pénétré entre le bois et l'écorce; lorsqu'il a gagné le tronc, l'arbre est condamné. Cependant le pépiniériste devra encore surveiller les rameaux, particulièrement ceux qui ont subi la taille l'année précédente, et les élaguer s'ils commencent à se dessécher vers leur extrémité. Son objectif doit toujours être d'empêcher que le champignon arrive jusqu'au tronc où il produirait l'annélation fatale que nous avons signalée.

Les boutures, provenant toujours d'arbres absolument indemnes, devront subir les mêmes traitements : badigeonnage des sections avant la mise en place, sulfatage des feuilles. Elles devront, autant que possible, être établies loin de tout platane contaminé. Enfin, la bouture étant une continuation de l'individu et non une régénération, il est possible que la perpétuation du végétal par ce procédé ait amené un affaiblissement organique entraînant sa moindre résistance au parasite. On pourra donc, enfin, tenter de régénérer cette essence en instituant des semis, qui permettraient peut-être, en outre, de trouver des variétés plus résistantes.

BOTANIQUE COLONIALE. — *Asclépiadées nouvelles de Madagascar produisant du caoutchouc.* Note de MM. **J. Costantin** et **I. Gallaud**, présentée par M. Edmond Perrier.

M. Geay, voyageur du Muséum, qui parcourt en ce moment Madagascar, nous a adressé, entre autres documents, des échantillons complets de tiges, feuilles, fleurs et fruits, secs et conservés dans l'alcool, appartenant à deux Asclépiadées nouvelles dont le latex fournit du caoutchouc (¹).

(¹) On ne connaît à Madagascar que trois Asclépiadées donnant du caoutchouc. Ce sont : le *Cryptostegia madagascariensis*, le *Marsdenia verrucosa* et un *Secamone*

Ces deux plantes très abondantes dans les plaines alluviales de l'ouest et du sud-ouest de Madagascar, où elles sont distinguées sous les noms de *Kompitsé* et de *Dangolora*, sont deux lianes sarmenteuses d'exploitation facile d'où les indigènes retirent du caoutchouc. Ce produit soumis à l'appréciation de techniciens, notamment de M. Michelin, a été reconnu « utilisable et de bonne qualité moyenne ». Il est donc utile de faire connaître ces plantes qui jusqu'à présent n'ont pas encore été signalées et qui pourront prendre de l'importance dans l'exploitation de notre colonie.

Kompitsé. — C'est une liane sarmenteuse, formant souvent buisson, appartenant au groupe des *Périplocées;* elle constitue un genre nouveau et une espèce nouvelle pour laquelle nous proposons le nom de *Kompitsia elastica :*

Feuilles opposées, à limbe quelquefois arrondi dans les feuilles de base des rameaux mais le plus souvent étroit, allongé, de 7^{cm} de long sur 1^{cm} de large en moyenne, aigu au sommet et rétréci en coin à la base sur un court pétiole de quelques millimètres.

Inflorescences terminales ou axillaires, *en cymes bipares, régulières, bien fournies*. Calice vert à 5 dents étroites, *recourbées en dehors vers la base de la fleur*. Corolle rose à 5 dents étroites, allongées, de couleur plus vive que le tube, tordues dans le bouton, recouvrant à droite et formant ainsi un bec allongé. Les dents de la corolle étalée ont 1^{cm} de long, 3^{mm} de largeur médiane et surmontent un tube corollaire court, *présentant* 5 *renflements ovalaires correspondant aux dents*. Coronule *simple*, formée de 5 dents *triangulaires, saillantes à la gorge* et s'insérant dans les échancrures de la corolle sur une *base élargie par deux oreillettes latérales*. Filets staminaux soudés à la corolle depuis la base et ne s'en détachant que sur une faible longueur. Anthères allongées, pourvues de deux auricules à la base. Pollen en tétrades. Translateurs sans rétinacle, en forme de gouttière allongée avec partie terminale d'abord étranglée puis étalée en pelle. Pistil caché dans le tube sous les dents de la coronule; style renflé en massue, *pourvu de* 5 *saillies entre lesquelles sont pincés les translateurs;* tête stigmatique conique courte. Fruit formé de 2 carpelles non soudés, dans le prolongement l'un de l'autre à maturité complète, à surface glabre, *pourvu de côtes longitudinales;* dimensions d'un carpelle : 70^{mm} sur 5^{mm}. Graines à aigrette caduque, couvertes de fins tubercules brun cacao et présentant un sillon longitudinal; dans le fruit elles sont rangées en deux séries séparées par une lame parcheminée [1].

Un certain nombre de ces caractères sont ceux des genres *Cryptolepis*,

---

(*vahimainty*) signalé par M. Jumelle (*Journal du caoutchouc et de la gutta-percha*, 15 juillet 1905).

[1] Le Muséum vient de recevoir de M. de Vilmorin, sous le nom de *Kopitso*, des graines dépourvues d'aigrette qui ressemblent de façon frappante à nos graines de *Kompitsé*, lorsque l'aigrette est tombée. Elles ont été mises en culture dans les serres du Muséum pour vérifier leur identité.

Stomatostemma et *Raphiacme*. Toutefois dans le *Kompitsé* le calice, le tube de la corolle et surtout la coronule sont de forme différente, ce qui nous paraît justifier la création d'un genre nouveau pour cette plante. Elle donne un latex abondant renfermant du caoutchouc, mais d'ordinaire les indigènes le mélangent au latex de l'autre Asclépiadée, le *Dangolora*, que nous décrirons prochainement et qui est voisine du genre *Marsdenia*. Le mélange du latex des deux plantes donne le caoutchouc connu à Madagascar sous le nom de *Manomby*.

ZOOLOGIE. — *Sur la biologie des Virgulaires.* Note de M. Ch. Gravier, présentée par M. Edmond Perrier.

La plupart des Alcyonaires de la famille des Virgulaires habitent les fonds marins à des profondeurs plus ou moins considérables; les instruments qui servent à les capturer les ramènent à la surface presque toujours plus ou moins gravement mutilés. Il en résulte qu'on ne possède que fort peu de renseignements sur l'habitat et la biologie de ces animaux.

Le type nouveau de cette famille dont j'ai indiqué récemment (¹) les principaux caractères, vit à Djibouti, dans des sables vaseux découvrant à toutes les marées; j'en ai recueilli d'assez nombreux exemplaires en place et j'ai pu en observer quelques-uns que j'ai conservés vivants plusieurs jours dans des cristallisoirs. A mer basse, ces Virgulaires se trouvent enfoncées verticalement dans le sable, le pédoncule en bas, l'extrémité libre du rachis étant à une distance de 10^{cm} à 15^{cm} de la surface. Toutes celles que l'on retire ainsi du sable ont leurs polypes rétractés; la période d'enfouissement correspond vraisemblablement pour ces animaux à une phase de repos; les polypes ne s'épanouissent que dans l'eau de mer, où l'activité vitale reprend toute son intensité.

Si l'on place horizontalement sur le sable dans lequel ils vivent et que l'on recouvre d'une couche d'eau de mer de quelques centimètres d'épaisseur, quelques spécimens intacts et bien vigoureux de ces Virgulaires, on voit au bout de quelques minutes l'extrémité en pointe mousse du pédoncule se recourber verticalement vers le bas pour pénétrer dans le fond solide. Cette torsion de la partie terminale du pédoncule se fait chez tous les individus, quelle que soit la face en contact avec le sol. Pour s'enfoncer dans ce sable assez compact, le pédoncule, dont la paroi est molle et flexible, doit

---

(¹) Voir *Comptes rendus*, séance du 28 mai 1906.

prendre une certaine rigidité. On peut suivre, à travers la paroi semi-transparente du corps, le mouvement du liquide de la cavité générale aboutissant à une turgescence suffisante pour permettre à la pointe de creuser une petite dépression dans le sol. Cet afflux de liquide dans la cavité pédonculaire résulte de l'activité des fibres musculaires longitudinales qui s'étendent dans toute l'étendue du corps. La turgescence peut être maintenue, au gré de l'animal, grâce à la contraction des fibres circulaires que possède la région située immédiatement au-dessus du pédoncule; la cavité circonscrite par cette partie du rachis peut être réduite à rien, de façon à maintenir la plénitude du sac pédonculaire.

La turgescence dure peu; lorsqu'elle a été utilisée, le liquide accumulé à l'extrémité inférieure reflue vers le sommet du rachis. La pénétration dans le fond sableux exige un temps assez long. Dans l'une de mes expériences, des Virgulaires placées dans les conditions indiquées ci-dessus, à 4 heures de l'après-midi, avaient leur pédoncule complètement enterré à 7 heures du soir; le lendemain matin, à 6 heures, l'extrémité seule du rachis restait encore visible. Il est nécessaire que, dans le récipient où l'on fait l'expérience, le niveau de l'eau dans le cristallisoir soit assez élevé pour que la partie non enfouie reste constamment baignée. Si l'on place ces Virgulaires sur le sable maintenu simplement humide, le pédoncule peut commencer la perforation, mais l'opération ne se poursuit pas pour le rachis qui conserve la position originelle et qui, autrement, se trouverait à sec, dès que la région polypifère, soutenue par son axe rigide, commencerait à se relever.

Si, avant que l'enfouissement soit complet, on abaisse graduellement et assez rapidement le niveau de l'eau, de façon à mettre à nu le sommet du rachis, on constate que la partie vivante se rétracte en glissant sur l'axe qui demeure à sec. Si la rétraction ne peut suivre la chute du niveau, la partie non immergée ne tarde pas à être mortifiée.

C'est le pédoncule qui joue le rôle essentiel dans l'enfouissement; si on le sectionne à un niveau quelconque ou si l'on pratique une incision dans sa paroi, l'animal mutilé reste inerte à l'endroit où il a été placé.

J'ai essayé à plusieurs reprises de réaliser, dans une certaine mesure, pour quelques-unes de ces Virgulaires, les conditions résultant du jeu normal des marées. Dans aucun cas, je n'ai pu observer de coïncidence entre le mouvement d'ascension de ces animaux complètement enfouis et l'élévation graduelle du niveau de l'eau dans le récipient, par plus que le mouvement en sens inverse dans le cas où le niveau de l'eau s'abaisse aussi lentement que dans la mer. En est-il ainsi dans la nature où les conditions biologiques sont tout autres? Je ne puis répondre à cette question. Malgré toutes les précautions prises, il est très difficile d'éviter, sans installation spéciale et surtout dans les climats torrides comme celui du Djibouti, l'élévation de température dans l'eau de mer des vases en expérience et l'on sait qu'une variation assez rapide de quelques degrés suffit à affaiblir singulièrement, sinon à tuer, une foule d'organismes marins.

Quoi qu'il en soit, il est hors de doute que la mobilité, chez ces animaux, est beaucoup plus grande que ne le soupçonuait Dalyell, qui, en dehors des mouvements propres des polypes, ne leur reconnaissait guère que la faculté de se rétracter en se tordant autour de leur tige axiale rigide.

ZOOLOGIE. — *Sur une forme nouvelle de Cirrhipède operculé* (Pyrgopsis Annandalei, *n. g.*, *n. sp.*). Note de M. A. Gruvel, présentée par M. E.-L. Bouvier.

M. le Dr Annandale, Superintendant de l'*Indian Museum* de Calcutta, nous avait donné, l'année dernière, toute une collection de Cirrhipèdes operculés qu'il ne nous à été possible d'examiner qué tout récemment.

Cette collection contient plusieurs espèces nouvelles et très intéressantes de *Verruca* et de *Balanus*, au sujet desquelles nous n'avons rien à dire ici.

Mais elle renferme en outre, ce qui présente beaucoup plus d'intérêt, une forme curieuse qui ne se rapporte à aucune de celles connues, bien que se rapprochant, à beaucoup de points de vue, du genre *Pyrgoma*.

Quand on examine un des échantillons par sa face supérieure, on trouve uue muraille allongée dans le sens rostro-carénal, avec toutes les pièces soudées étroitement, sans trace de suture extérieure et un orifice, à peu près de même forme que la muraille, laissant apercevoir les pièces operculaires, parfaitement nettes, qui ferment complètement l'orifice du test.

Les scuta et terga d'un même côté se laissent séparer avec la plus grande facilité. Les premiers sont allongés et étroits, les seconds triangulaires et peu développés.

Tous ces caractères s'appliquent également au genre *Pyrgoma*; mais, tandis que celui-ci possède une base calcaire nette, enchâssée plus ou moins dans la masse calcaire d'un madrépore qui la masque en grande partie, la forme nouvelle dont nous parlons se fixe librement sur son support par une base membraneuse bien développée, sans exagération cependant, et qui vient se rattacher à la périphérie de la muraille.

Non seulement la base est membraneuse, mais elle s'allonge pour former un véritable pédoncule qui prend, en partie du moins, les caractères histologiques de celui des Pédonculés normaux.

Il se développe, en effet, au-dessous de la cuticule chitineuse qui constitue son enveloppe extérieure, une couche musculaire formée par des faisceaux de fibres lisses, tout à fait identiques à celles des Pédonculés, mais avec un développement beaucoup plus restreint. La partie supérieure de cette sorte de pédoncule renferme une partie des

ovaires qui se développent ensuite dans l'espèce de calice qui forme la base véritable.

Le muscle adducteur des scuta est formé de fibres situées comme chez tous les Operculés, sauf le genre *Xenobalanus* Steenst.

Il n'y a ni branchies développées, ni appendices terminaux.

Le pénis est long et flexible, sans éperon à sa base.

On se trouve, en un mot, en présence d'un *Pyrgoma* pédonculé, et c'est pour cette raison que je propose de donner à cette forme nouvelle le nom de *Pyrgopsis*.

Nous avons montré ailleurs l'évolution régressive qui se manifeste chez les Pédonculés, en ce qui concerne l'appareil de protection du pédoncule, qui, d'abord complètement cuirassé, se dépouille peu à peu de son enveloppe rigide, de façon à devenir de plus en plus mobile. Ce caractère évolutif particulier se retrouve du reste dans des groupes beaucoup plus élevés que celui dont nous nous occupons actuellement, et il constitue un progrès véritable dans la biologie particulière des individus.

Ces phénomènes si nets chez les Cirrhipèdes pédonculés sont au contraire à peine indiqués chez les Operculés. On ne les rencontre, en effet, que dans le seul genre *Xenobalanus*, où la muraille, très atrophiée, ne protège plus qu'une partie extrêmement réduite du corps proprement dit de l'animal. Celui-ci s'est beaucoup développé, en dehors de son enveloppe calcaire, et a acquis un grand nombre des caractères propres aux Pédonculés.

Chez les *Pyrgopsis*, l'évolution a pris un caractère tout autre : la muraille est restée intacte, ainsi que les pièces operculaires, mais la base a perdu entièrement son enveloppe calcaire et, pour augmenter encore sa mobilité sur son support, la partie centrale de cette base membraneuse s'est allongée de façon à constituer une sorte de pseudo-pédoncule qui a pris, en partie, les caractères réservés jusqu'ici aux seuls Pédonculés, de la même façon que nous l'avons montré ailleurs pour les *Xenobalanus*.

En même temps que s'est produit l'allongement particulier à sa base, l'animal a quitté l'alvéole calcaire qui le protégeait chez les *Pyrgoma*, pour se fixer, sans aucun autre intermédiaire, directement sur son support, comme s'il s'agissait d'un Pédonculé véritable.

Nous ne pouvions mieux faire que de dédier la première espèce appartenant à ce genre nouveau, au savant Directeur de l'*Indian Museum*, qui a bien voulu nous charger de l'étude de son intéressante collection.

ANTHROPOLOGIE. — *Le préhistorique aux environs de Kayes (Soudan).* Note de M. **Fr. de Zeltner**, présentée par M. Edmond Perrier.

En examinant, après la saison des pluies, les berges du Sénégal et de ses affluents de la rive gauche, j'ai été amené à constater l'existence de nombreux gisements d'instruments préhistoriques, répartis entre Bagouko, à 60^{km} en amont de Kayes, et Alaïna, à 10^{km} en aval.

L'aspect de ces gisements est uniformément le même et ils sont faciles à distinguer de loin par la coloration rouge que présente l'alluvion en ces endroits et aussi par l'absence de végétation, qui tranche avec la brousse assez épaisse des alentours. Leur situation est également identique : ils sont toujours situés à la partie supérieure des berges. Quelquefois, mais plus rarement, sur leur flanc, lorsque la pente est très faible : parfois aussi ils sont placés au sommet d'une petite éminence, formant promontoire dans l'ancien lit du cours d'eau voisin.

Leur étendue est souvent assez grande et tel d'entre eux se développe sur une longueur de 500^{m} sur une largeur de 150^{m}.

Les instruments se trouvent épars à la surface du sol, et sont la plupart du temps répartis en groupes, suivant la nature de la roche dont ils sont formés : dans quelques cas ils sont complètement mélangés et il est impossible d'y distinguer une distribution basée sur la roche employée. Il semble donc que, tantôt nous soyons en présence de véritables ateliers, avec nucléi et percuteurs et tantôt nous ayons devant les yeux des vestiges d'habitations.

Si l'on examine les instruments en eux-mêmes, on est frappé d'abord par la diversité de leurs formes ; il est impossible, sauf pour quelques cas, de les rapporter à nos types classiques européens. Il semble bien plus probable au contraire que nous sommes en présence d'éclats naturels, que des retouches judicieuses ont adaptés à des usages domestiques. Tels de ces instruments étaient sans doute emmanchés, d'autres tenus directement à la main ; mais dans l'un et l'autre cas, il est remarquable de voir avec quelle perfection ils se prêtaient aux services qu'on attendait d'eux.

La plupart de ces pièces sont taillées à grands éclats et c'est exceptionnellement qu'on en trouve qui sont travaillées des deux côtés. D'ailleurs, la nature de la roche employée a obligé les ouvriers préhistoriques à modifier leur technique suivant les cas : parfois la pierre se laissait enlever de longues lames dont l'utilisation pouvait être presque immédiate : d'autres fois, c'est à la suite d'un laborieux martelage qu'on arrivait à lui donner la forme voulue.

Les roches employées sont assez nombreuses et, à l'heure actuelle, abondent dans la région. C'est en première ligne le schiste, gris, verdâtre ou brun, plus ou moins compact, plus ou moins chargé de fer. Bien que sa dureté soit souvent très grande, il se prête mal aux retouches.

Il en est de même de certains grès à éléments très petits, qui ont fourni un certain nombre de pièces souvent volumineuses et taillées à grands éclats.

Au contraire, une quartzite rouge, extrêmement compacte, a permis d'obtenir des pièces bien retouchées, qui peuvent soutenir la comparaison avec les types européens.

Les minerais de fer à cassure nette, à grain très serré, qui abondent dans la région n'ont guère, sauf quelques exceptions, été utilisés que comme percuteurs.

D'autres roches ont également été employées, mais la détermination n'a pu en être faite.

Quant à leur emploi, nos pièces soudanaises semblent devoir être rangées presque toutes dans la catégorie des grattoirs ou racloirs. Rares sont les pointes de flèches, ainsi que les perçoirs. On peut considérer comme une hache un fragment de grès à faces parallèles dont le tranchant a été poli avec soin.

Je dois mentionner d'une façon spéciale deux fragments d'anneaux en schiste gris, dont le trou porte des stries parallèles dues au perforateur. Le perçage de la pierre est aujourd'hui inconnu dans la région de Kayes, et les anneaux de pierre ne se portent plus que dans le nord de la boucle du Niger ou chez les Touareg.

En ce qui concerne la date et l'origine à attribuer à ces instruments, il est bien difficile de se former une opinion : les traditions locales sont muettes, et aucun fossile n'accompagne les pierres taillées. Il est également hasardeux de les comparer aux silex provenant du lac Karar ou du Sahara, et aux pièces trouvées par M. Desplagnes dans les tumuli de la boucle du Niger. Toutefois certains grattoirs à bords épais et émoussés me rappellent nettement des pièces analogues rapportées par moi du Sômal.

Seules des fouilles méthodiques pourront faire cesser cette incertitude en amenant au jour les sépultures de la race inconnue qui peuplait aux âges préhistoriques la rive gauche du Sénégal. Il me suffit d'en avoir signalé l'existence.

PHYSIOLOGIE. — *Un procédé d'isolement à l'état de pureté des hématoblastes du sang*. Note de MM. **L. Le Sourd** et **Ph. Pagniez**, présentée par M. Bouchard.

On sait que, quand on centrifuge du sang incoagulable, ou qu'on l'abandonne simplement à la sédimendation, les globules blancs se disposent en une nappe à la surface des globules rouges, dont il est ainsi possible de les séparer.

Le procédé que nous allons décrire est basé également sur l'emploi de substances anticoagulantes et de la centrifugation. Voici comment nous avons opéré.

On prélève sur un lapin quelques centimètres cubes de sang qui sont reçus dans une quantité égale d'une solution isotonique de chlorure de sodium, additionnée d'oxalate de potasse. Le mélange est fait de manière à oxalater le sang dans la proportion de 2 pour 1000. Ce sang ainsi rendu incoagulable est soumis à une série de centrifugations et de soustractions successives (réalisées en enlevant avec une pipette les couches profondes du sédiment) destinées à obtenir la partie superficielle du dépôt, c'est-à-dire les leucocytes et les globules rouges immédiatement sous-jacents. Ce dernier culot de centrifugation est transvasé dans une pipette effilée dont l'extrémité a été fermée à la lampe. Après centrifugation de deux heures environ on constate dans l'effilure de ce tube une sédimendation parfaite, et telle qu'on observe la superposition de trois couches : l'une inférieure rouge, l'autre moyenne rosée, enfin une troisième, supérieure, absolument blanche et d'aspect velouté.

L'examen microscopique montre, comme on pouvait le penser, uniquement des hématies dans la partie rouge du culot, et des leucocytes mêlés de quelques globules rouges dans la partie rosée. Quant à la couche blanche superficielle, elle est composée, sur la plus grande partie de sa hauteur, *exclusivement* de très petits éléments qui, à l'état frais, se montrent serrés les uns contre les autres, réfringents, incolores, mesurant environ 1^{μ} à 2^{μ} chacun, de forme tantôt arrondie, tantôt allongée ou rameuse. Etalés sur lame et desséchés, ces petits corpuscules présentent les réactions colorantes, les dimensions, la forme, bref tous les caractères de ce qu'on a décrit sous le nom d'*hématoblastes* ou plaquettes sanguines. Au milieu de ces éléments, qui, innombrables, occupent tout le champ du microscope, on n'observe, quand les opérations ont été bien conduites, aucun élément étranger : globule rouge ou globule blanc. Notre constatation a eu le contrôle de M. J. Jolly.

Le procédé que nous venons de décrire permet donc d'obtenir chez le lapin à l'état de pureté les éléments désignés aujourd'hui sous le nom d'*hématoblastes*. Même résultat peut être obtenu, comme nous nous en sommes assuré, avec le sang humain. L'expérience réussit également en

remplaçant l'oxalate de potasse par le fluorure de sodium comme agent anticoagulant.

Cette technique met à même de constater que les hématoblastes, vus en masse et sur une certaine épaisseur, sont absolument incolores; elle établit de plus qu'ils se différencient par leur densité des autres éléments cellulaires du sang. D'autre part il sera facile, en opérant par comparaison au moyen d'un tube gradué, d'estimer le volume, et probablement le nombre des plaquettes contenues dans une quantité déterminée de sang, comme on apprécie par l'hématocrite la quantité des hématies. Nous avons pu constater chez un lapin, soumis quelques jours avant à une forte saignée, une quantité à peu près double de celle obtenue d'un lapin témoin.

Enfin, indépendamment des recherches d'ordre purement histologique, nous espérons qu'à un autre point de vue la méthode d'isolement que nous venons de décrire permettra de préciser quelques points du rôle biologique joué par les hématoblastes, et en particulier l'importance de leur intervention dans les processus de la coagulation, de la rétraction du caillot et de la rénovation sanguine.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur l'électricité animale.*

Note de MM. **Girard** et **Victor Henri**, présentée par M. Dastre.

I. *Discussion générale.* — Lorsqu'on détermine le courant de repos et le courant d'action d'un tissu vivant quelconque, par exemple d'un muscle, on réunit au moyen de deux électrodes impolarisables, identiques entre elles, deux points A et B du tissu et l'on intercale dans le circuit un appareil de mesure : galvanomètre ou électromètre capillaire. La différence de potentiels mesurée ainsi représente la somme algébrique des différences de potentiel : 1° entre l'électrode et le point A du tissu ; 2° entre le point B du tissu et la deuxième électrode ; 3° l'ensemble des différences de potentiels entre les différentes parties successives du tissu, situées entre les points A et B.

On admet généralement que les deux premières différences de potentiels sont égales entre elles et de signe contraire, de sorte qu'elles s'éliminent dans la somme totale ; on en déduit donc que la différence de potentiels mesurée représente réellement la différence de potentiels qui existe entre les deux points A et B du tissu.

Cette hypothèse fondamentale qui constitue la base de toutes les recher-

ches d'électricité animale, ne pourrait être vraie que dans le cas où les deux points A et B seraient identiques entre eux, tant au point de vue de leur structure qu'à celui de la concentration et de la nature des électrolytes qui s'y trouvent. Comme en réalité nous savons qu'il existe presque toujours des différences entre les deux points A et B du tissu, nous pouvons affirmer que les différences de potentiels entre les deux électrodes et les deux points A et B ne sont pas égales entre elles, elles ne peuvent donc pas s'éliminer complètement.

Pour déterminer la part qui est inhérente aux électrodes dans la différence de potentiels mesurée et pour la réduire à son minimum, deux méthodes générales peuvent être employées : 1° il faut mesurer les différences de potentiels en faisant varier le liquide des électrodes impolarisables ; 2° il faut faire des mesures avec des électrodes dont le liquide se rapproche le plus possible des liquides qui baignent le tissu étudié.

La première méthode appliquée aux muscles et aux membranes animales montre que la différence de potentiels mesurée varie et de grandeur et même de signe lorsqu'on remplace dans les électrodes impolarisables la solution à 8 pour 1000 de NaCl par des solutions d'autres électrolytes. Ce résultat qui avait déjà été obtenu par plusieurs auteurs ne peut pas être interprété d'une façon simple, puisque la solution employée provoque en général une altération plus ou moins profonde du tissu vivant.

La deuxième méthode nous conduit à abandonner la solution de NaCl comme liquide des électrodes ; cette solution est en effet toxique pour tous les tissus vivants, ainsi que l'a montré Lœb. Il faut donc dans le cas de Vertébrés prendre comme liquide des électrodes le sérum de l'animal lui-même ou un liquide qui s'en rapproche beaucoup et, dans le cas des animaux marins invertébrés, prendre l'eau de mer comme liquide des électrodes, puisque la teneur en électrolytes des liquides et tissus de ces animaux est presque identique à celle de l'eau de mer.

II. *Expériences sur les animaux marins.* — Nous avons fait un grand nombre de mesures sur les différents muscles, membranes et les cœurs des animaux suivants :

Beroe ovata, Holoturia tubulosa, Stichopus regalis, Strongylocentrotus lividus, Spatangus purpureus, Carcinus maenas, Carrugatus, Homarus vulgaris, Aplysia, Octopus vulgaris, Salpa africana, Scyllium caniculatum, Anguilla.

Les électrodes étaient formées de tubes recourbés remplis d'eau de mer, à l'une des extrémités une mèche imbibée d'eau de mer était mise en contact avec le tissu vivant, et dans l'autre extrémité du tube plongeait le bec d'une électrode normale ordinaire au KCl $\frac{1}{10}n$, HgCl, Hg. A titre de com-

paraison et de contrôle, nous faisions souvent, avec le même dispositif, des mesures sur les muscles, le cœur et la peau de grenouille.

Résultat général. — Le résultat général qui ressort de toutes ces expériences est que : *le courant de repos et le courant d'action des muscles, cœurs et membranes de tous les animaux marins étudiés, sont extrêmement faibles.* Au lieu des 30 à 50 millivolts que l'on obtient chez la grenouille, on n'obtient que des différences de potentiels de 2 à 8 millivolts; souvent même ces différences de potentiels étaient encore plus faibles.

Nous croyons que l'on doit attribuer cette faiblesse des phénomènes électriques chez les animaux marins à la grande concentration saline de l'eau de mer et des tissus de ces animaux. L'abaissement cryoscopique est, en effet, égal, chez ces animaux à 2°,24 (à Villefranche-sur-Mer), tandis que les liquides et tissus de la grenouille ont un abaissement cryoscopique égal environ à 0°,60. Comme, d'autre part, la force électromotrice des piles liquides dépend, non pas des différences absolues entre les concentrations, mais de leurs différences *relatives*, il en résulte que la même différence absolue entre les concentrations des liquides, qui composent les différentes parties d'un tissu vivant, donnera lieu chez l'animal marin à une différence potentielle bien plus faible que chez un animal terrestre.

Conclusions. — Il résulte de la discussion générale de la question et de nos expériences que, pour la production et l'intensité des phénomènes électriques dans les tissus vivants, trois facteurs principaux interviennent :

1° Concentration globale en électrolytes des liquides et tissus vivants étudiés.

2° Variation de concentration, apparition d'électrolytes nouveaux et dissymétrie de distribution des concentrations d'électrolytes dans le tissu étudié.

3° Variations de perméabilité des membranes pour les différents ions et formation des combinaisons d'absorption entre les colloïdes des tissus et les ions des électrolytes qui les baignent.

PHYSIOLOGIE. — *Rôle des éléments cellulaires dans la transformation de certains hydrates de carbone par le suc intestinal.* Note de MM. **H. Bierry** et **A. Frouin**, présentée par M. Dastre.

On admet généralement que le suc intestinal est capable de transformer divers hydrates de carbone : amidon, maltose, saccharose.

Les auteurs qui ont établi ces faits ont employé soit le suc de fistules temporaires, soit, le plus souvent, le produit de la macération intestinale. On peut se demander d'une part, si en raison du traumatisme opératoire, de l'excitation et des troubles circulatoires causés par les ligatures de l'intestin, le suc de fistules temporaires présente le caractère de la sécrétion normale; et d'autre part si des propriétés des macérations d'un organe on peut conclure aux propriétés physiologiques de sa sécrétion. Enfin pour ce qui a trait à l'action diastasique elle-même, si les résultats n'ont pas été modifiés par la présence des microbes.

Nous avons repris cette question de l'action du suc intestinal sur différents hydrates de carbone en nous servant de la sécrétion fournie par des animaux porteurs de fistules permanentes de Thiry intéressant le duodénum et le jéjunum; les animaux étaient soumis à un régime mixte de viande et de pain.

L'un de nous a établi antérieurement que ces animaux fournissent une sécrétion spontanée qui est en rapport avec la période digestive et qui se manifeste avec le maximum d'intensité 4 à 7 heures après le repas [1]. On peut même diviser la période sécrétoire en deux phases. Dans les deux ou trois premières heures qui suivent le repas, le liquide qui s'écoule de l'anse isolée est limpide et renferme à peine quelques débris cellulaires; tandis que dans les heures suivantes le suc sécrété est trouble, épais, et contient beaucoup d'éléments cellulaires provenant de la desquamation de la muqueuse intestinale.

Le liquide clair, alcalin, qui s'écoule au début de la période sécrétoire correspond à la sécrétion physiologique; tandis que le suc trouble de la deuxième période renferme des débris cellulaires expulsés par les contractions de l'anse isolée. Il suffit en effet de faire au préalable des lavages de l'anse intestinale isolée, pour obtenir en général, pendant toute la période sécrétoire, un suc ne renfermant pas ou renfermant peu de débris cellulaires.

Pour l'étude des propriétés diastasiques, les différents sucs sont recueillis au fur et à mesure de leur écoulement dans un tube de verre entouré de glace.

Le liquide clair, débarrassé des quelques éléments cellulaires qu'il renferme par centrifugation et filtré sur bougie Berkefeld, est capable d'hydrolyser le maltose et le maltose seulement.

Bien que généralement les diastases hydrolysantes agissent mieux en milieu acide,

---

(1) C. Delezenne et A. Frouin, *La sécrétion physiologique du suc intestinal. Action de l'acide chlorhydrique sur la sécrétion duodénale* (*Soc. de Biol.*, t. LVI, p. 319). — A. Frouin, *Ibid.*, t. LVI, p. 417 et 461.

on ne modifie pas notablement le pouvoir hydrolysant du suc clair sur le maltose et on ne le rend pas actif vis-à-vis d'autres hydrates de carbone par neutralisation ou acidification.

A l'encontre du liquide clair, le liquide trouble fourni pendant les dernières heures de l'activité sécrétoire, centrifugé et filtré dans les mêmes conditions, possède encore d'autres actions diastasiques vis-à-vis des hydrates de carbone : non seulement il dédouble le maltose, mais il transforme l'amidon en glucose et il intervertit le saccharose et le tréhalose [1].

La différence d'action de ces deux sortes de sucs doit donc s'expliquer par la macération des cellules exfoliées dans le liquide sécrété; en effet, si l'on fait macérer pendant 6-12 heures, dans l'eau salée ou l'eau distillée à basse température, les cellules séparées par centrifugation du suc épais, on obtient des liqueurs qui après filtration sur bougie possèdent toutes les propriétés diastasiques du suc trouble, c'est-à-dire qu'elles sont capables d'hydrolyser le maltose, le tréhalose, le saccharose, et de transformer l'amidon en sucre. On remarque en outre que l'activité diastasique de la macération faite dans l'eau salée est plus grande que celle de la macération faite dans l'eau distillée. Ce résultat permet deux hypothèses : ou bien le sel facilite la diffusion des diverses diastases, ou bien il favorise l'activité diastasique elle-même.

Pour résoudre la question nous avons dialysé le suc intestinal trouble après centrifugation et filtration, comparativement en présence de NaCl à 9,5 pour 1000 et d'eau distillée.

Le suc dialysé en présence de NaCl conserve toutes ses propriétés diastasiques; tandis que le suc dialysé en présence d'eau distillée perd le pouvoir de saccharifier l'amidon et d'intervertir le saccharose.

Il suffit d'ajouter au suc dialysé sur eau distillée de petites quantités de sels tels que NaCl, KCl, $CaCl^2$, pour qu'il manifeste de nouveau une activité diastasique sur l'amidon et sur le saccharose. La sucrase et l'amylase du suc intestinal ne peuvent donc agir qu'en présence de sels.

Nous pouvons donc conclure de ces faits que :

1. Le liquide clair qui s'écoule de l'anse isolée représente la sécrétion physiologique, puisqu'il est possible, après des lavages répétés de l'anse intestinale, d'obtenir du suc clair pendant toute la période sécrétoire.

2. Le suc intestinal contient seulement de la maltase.

---

[1] Le tréhalose nous a été obligeamment fourni par M. le Pr Maquenne auquel nous adressons tous nos remerciements.

3. Les autres diastases qu'on y rencontre : amylase, sucrase, tréhalase proviennent de la désintégration des cellules épithéliales ou de la diffusion de leur contenu.

ÉNERGÉTIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur le problème dit du* travail statique. Note de M. ERNEST SOLVAY.

La Note de M. Chauveau (*Comptes rendus*, 30 avril 1906) me suggère les remarques qui suivent destinées à éclairer et à compléter mes Notes antérieures sur le travail statique.

Vers 1893, je songeai à aborder, de concert avec un officier distingué de l'armée belge, des questions d'aviation. Je constatai, dès le début, l'importance extrême que présente le problème dit du *travail statique* au point de vue de recherches de cette nature et je dus me résoudre à l'étudier en principe avant de m'engager dans la voie expérimentale. Ce sont les résultats de cette étude qui ont fait l'objet des Notes publiées dans les *Comptes rendus* des 24 mai et 27 juin 1904, 15 mai et 26 juin 1905. J'ai pensé que ces résultats seraient de nature à mettre fin à l'interminable désaccord de fond existant sur ce sujet entre les mécaniciens et les physiologistes; c'est du moins le but que je poursuivis exclusivement et en dehors de toute question d'antériorité.

La méthode que j'ai suivie consiste essentiellement à considérer qu'une masse M ne prend *effectivement* le caractère d'un poids, se multipliant alors par g, que lorsqu'on empêche sa chute, la qualité de *poids* disparaissant subitement pour faire place à celle de *masse en mouvement* aussitôt que la chute se produit réellement. Et c'est lorsque la chute est empêchée par l'action antagoniste d'un jet fluide continu équivalent agissant directement ou indirectement pour sustenter le poids, que celui-ci prend le plus exactement son caractère de *masse en chute virtuelle*, c'est-à-dire de poids nécessairement associé au *temps du jet* $\theta = \sqrt{\frac{2h}{g}}$ ou à un multiple de ce temps et représentant ainsi une somme de quantités de mouvement *potentielles* égale à la somme des quantités de mouvement *effectives* produites par le jet pendant le même temps. Par suite, ayant nécessairement $m\theta = M$, m étant la masse débitée pendant l'unité de temps et v la vitesse du jet, on obtient les identités :

$$Mg.\theta = mv.\theta = m\theta g.\theta.$$

C'est en partant de cette notion fondamentale que j'ai pu établir qu'une sustentation donnée peut s'obtenir avec des jets d'énergie quelconque,

mais que, pour des jets de même vitesse, il existe nécessairement un rapport de proportionnalité entre l'énergie des jets et la valeur du poids sustenté.

On arrive à la même conclusion si, au lieu de jets fluides, on envisage des courants électriques produisant une sustentation électromagnétique : il n'existe de rapport de proportionnalité entre l'énergie électrique en jeu et la sustentation produite que si l'on a affaire à des courants électriques de même force électromotrice pour tous les cas.

Si enfin la sustentation s'effectue par l'action de muscles en état de contraction et si l'on admet que ces appareils, à la façon du muscle artificiel de d'Arsonval, sont actionnés par un courant électrique, ce rapport de proportionnalité subsistera à la condition que ce courant soit toujours de même force électromotrice. Et c'est dans le sens de l'existence de ce rapport que M. Chauveau interprète les résultats de ses nombreuses expériences.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la sensibilité de la rétine pour les radiations lumineuses*. Note de M. **Milan Štefánik**, présentée par M. J. Janssen.

Dans mes Notes précédentes j'ai attiré l'attention sur les avantages procurés par l'emploi des écrans colorés dans les études spectrales, parce que j'ai pu constater une loi générale, qui est que les écrans colorés, en absorbant la lumière parasite, favorisent la visibilité et la netteté de la portion du spectre qui les traverse (1). J'ai ajouté que M. Janssen a reconnu, en 1869, que les protubérances étaient mieux visibles lorsqu'il utilisait des écrans colorés.

Au cours de mes recherches bibliographiques, j'ai trouvé qu'il a été fait aussi d'autres tentatives dans cette voie.

Ed. Becquerel, dans son excellent Ouvrage *La lumière, ses causes et ses effets* (t. I, 1867, p. 130), recommande la méthode de Fraunhoffer : se servir d'un verre coloré en bleu par le cobalt afin de voir nettement le dédoublement de la raie A.

Cet écran était connu aussi par Melloni et, paraît-il, par Mathiessen en 1844; il fut employé plus tard par Brewster.

Mais ces auteurs n'ont pas tiré des écrans tous les avantages qu'ils peuvent donner

---

(1) La visibilité maximum est obtenue lorsque l'écran ne se laisse traverser que par une bande étroite du spectre.

pour les observations oculaires, puisque Ed. Becquerel déclare, comme résumé de ses travaux, que *la vision directe ne permet d'étendre que très peu le spectre au delà de* A. Il déclare aussi, une année plus tard, que malgré l'absorption causée sur les rayons infra-rouges par les milieux de l'œil, il passe encore assez de ces rayons pour influencer la rétine « *si celle-ci était sensible à leur influence;* comme le spectre lumineux se limite au rouge extrême un peu en deçà de la raie A, il faut donc admettre qu'au delà d'une certaine longueur d'onde l'œil ne peut plus percevoir les impressions dues à la transmission du mouvement des molécules éthérées ». (*La lumière, ses causes,* etc., t. II, p. 340.)

Il est donc clair que Ed. Becquerel pose *la limite* de sensibilité de la rétine pour les radiations extrême rouge *un peu au delà de la raie* A.

Il ne paraît pas que l'on ait depuis mis en doute cette affirmation, puisque l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* indique, comme limite du spectre visible, λ 7950. (1906, p. 556.)

J'ai signalé que l'emploi d'un écran convenable recule cette limite jusqu'à environ 1^{μ} [1].

Les propriétés des écrans ci-dessus indiqués pouvaient faire supposer *a priori* qu'ils favoriseraient également l'observation du spectre ultra-violet.

En effet, un écran, au violet d'aniline par exemple, a permis d'observer facilement, avec le même spectroscope à pièces optiques de verre, jusqu'à λ 3830 (L.), tandis que sans écran la limite est environ λ 3930, limite d'ailleurs indiquée par l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*.

Lorsqu'on emploie l'écran coloré, la partie H et K est extrêmement brillante, et il reste encore assez de lumière diffuse violette pour gêner l'observation au delà de la limite observée.

Le spectre jusqu'à λ 3830 est dans ces conditions si clairement visible que toutes les raies peuvent en être mesurées.

Les résultats photographiques, obtenus par M. Millochau avec le même appareil, ont montré que les limites photographique et visuelle sont les mêmes. Il résulte donc de ces expériences, que la rétine s'est trouvée sensible pour toutes les radiations lumineuses que laisse passer le spectroscope.

L'emploi d'instruments moins absorbants pour les rayons extrêmes permettra probablement de reculer encore les limites connues de la sensibilité de la rétine.

Cette méthode simple est à recommander pour l'étude spectrale du spectre de la chromosphère et de celui de la couche renversante qui sont encore inconnus dans la région infra-rouge, puisqu'il est démontré que l'œil peut percevoir assez facilement ces radiations.

---

[1] Mes études ont été faites avec un spectroscope à pièces optiques de verre.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur le rôle du chlorure de sodium dans l'imprégnation histologique des tissus par l'argent.* Note de MM. **Ch. Achard** et **M. Aynaud**, présentée par M. Lannelongue.

L'imprégnation des espaces intercellulaires par l'argent, suivant la technique bien connue en histologie, a été attribuée à la réduction du métal sous l'influence des actions électro-capillaires étudiées par Becquerel. Récemment M. Quinton a émis l'opinion qu'elle était due à la présence du chlorure de sodium dans les espaces intercellulaires et à la formation d'un précipité de chlorure d'argent qui noircit à la lumière.

Cette action du chlorure de sodium ne nous paraît pas douteuse. En effet, l'imprégnation n'est plus possible lorsqu'on a déchloruré le liquide intercellulaire en immergeant la membrane dans une solution de sulfate de soude ou de sucre à un taux de concentration inoffensif pour les cellules. Mais elle redevient facile si l'on rechlorure ensuite la membrane en la plongeant dans une solution salée au taux physiologique, avant de faire agir le sel d'argent. On obtient alors, avec presque autant de netteté que sur une pièce fraîche, le dessin en noir des contours cellulaires, dont les solutions conservatrices de sulfate et de sucre ont respecté l'intégrité.

La même démonstration est applicable à une série d'images histologiques fournies par l'imprégnation d'argent. Ainsi la réduction du métal par la substance fondamentale du cartilage, l'apparition dans les tubes nerveux à myéline des croix latines au niveau des étranglements annulaires, celle des stries de Fromann sur le cylindre-axe sont liées à l'imbibition des éléments par un liquide salé.

Dans les conditions physiologiques, c'est le chlorure de sodium contenu naturellement dans les tissus qui donne lieu à la réaction. Mais, dans les conditions artificielles de l'examen histologique, on peut, dans le liquide d'imbibition, substituer au chlorure de sodium d'autres chlorures ou même d'autres sels comme les bromures et iodures qui forment avec l'argent un précipité noircissant à la lumière.

Ces faits n'éclairent pas seulement le mécanisme histo-chimique de l'imprégnation d'argent. Ils donnent aussi la raison de certains insuccès de ce procédé technique, qui résultent d'une déchloruration accidentelle des tissus, et en même temps ils fournissent le moyen de les éviter. Ils nous paraissent encore susceptibles de quelques applications à l'anatomie pathologique. Enfin ils contribuent à préciser la physiologie générale des milieux vitaux, car la facilité avec laquelle les liquides intercellulaires se

laissent déchlorurer et rechlorurer montre bien l'activité des échanges osmotiques dans le domaine de la circulation interstitielle, annexe et prolongement physiologique de la circulation canalisée.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Méthode de recherche du fer dans les tissus vivants.* Note de M. A. MOUNEYRAT, présentée par M. H. Moissan.

L'étude des mutations du fer a fait, de la part des chimistes et des physiologistes des divers pays, l'objet d'un très grand nombre de recherches. Sans vouloir entrer ici dans de longs détails au sujet de la bibliographie énorme de cette question, nous rappellerons en France les travaux de M. Dastre et de M. Lapicque.

Malgré cependant une bibliographie considérable, une grande incertitude règne au sujet de nos connaissances biologiques de ce métal, et l'on ignore, en particulier, par quel mécanisme le fer passe de l'état minéral à l'état biologique et inversement. Ayant fait connaître une méthode extrêmement sensible de recherche qualitative du fer, j'ai pensé qu'il était tout d'abord nécessaire de savoir si ce métal est indispensable ou non à la vitalité des cellules; autrement dit, s'il constitue ou non un élément normal de toute cellule vivante. Or, les diverses méthodes de destruction des tissus, employées jusqu'ici, ne permettent pas de trancher cette question; car dans tous ces procédés on introduit accidentellement du fer par les réactifs.

Dans cette Note je désire faire connaître un procédé de destruction des tissus, en vue de la recherche du fer, dans lequel tout apport accidentel de métal est évité.

Ce procédé est basé sur la transformation des matières minérales de ces tissus en sulfates et la destruction du charbon, au rouge dans une capsule de platine, à l'aide d'un courant d'oxygène pur.

Pour mettre en œuvre cette méthode il faut commencer par se procurer de l'acide sulfurique *absolument exempt de fer*.

J'y suis arrivé en soumettant à une série de distillations fractionnées l'acide sulfurique pur et concentré du commerce, rejetant les premières et dernières portions, qui passent, pour ne recueillir que les fractions intermédiaires. Ayant ainsi de l'acide sulfurique pur, j'ai préparé de l'acide chlorhydrique également exempt de fer. Pour cela on prend du chlorure de sodium pur qu'on soumet à une série de cristallisations fractionnées jusqu'à ce qu'on ait un sel absolument exempt de fer. C'est ce sel purifié

qui, traité par l'acide sulfurique, précédemment obtenu, m'a fourni de l'acide chlorhydrique débarrassé de toute trace de fer.

En possession de ces deux acides voici comment on procède :

Les tissus, 20^g à 50^g, finement divisés à l'aide d'un couteau de platine, sont séchés, dans une capsule également de platine, à l'étuve à 120°-130°, puis additionnés d'environ le dixième de leur poids d'acide sulfurique purifié, qu'on chasse à feu nu. La masse est lessivée à l'eau distillée, afin d'enlever la plus grande partie des sels. Le résidu noir, non dissous, est de nouveau additionné d'acide sulfurique qu'on chasse à feu nu, on lessive de nouveau et le charbon résiduel chauffé au rouge dans la capsule est rapidement brûlé à l'aide d'oxygène pur provenant d'une bombe. Le contenu de la capsule, dissous dans l'acide chlorhydrique purifié, est ajouté aux lixiviations antérieures et cette solution sert à la recherche et au dosage du fer.

Durant ces destructions, il est indispensable de se placer, ainsi que l'a indiqué M. Lapicque (sur les mutations du fer chez les Vertébrés), dans une salle dont tous les objets en fer sont recouverts de peinture.

La méthode de destruction des tissus que je viens d'indiquer peut servir à la recherche de tous les métaux dont les sulfates ou oxydes sont stables à la température du rouge.

MICROBIOLOGIE. — *Étude sur la transmissibilité de la tuberculose par la caséine alimentaire.* Note de M. MARCEL GUÉDRAS.

Les recherches du Dr Calmette démontrant la virulence du lait d'origine tuberculeuse, après ébullition ou stérilisation, m'ont incité à rechercher si les aliments, destinés aux enfants, que l'on trouve dans le commerce sous les noms les plus divers et dont la base est la caséine du lait, ne sont pas, eux aussi, des agents de transmission de la tuberculose. Si l'on prend du lait de vaches tuberculeuses, qu'on le passe à l'écrémeuse centrifuge, puis que l'on traite le petit-lait pour en extraire la caséine, en se plaçant dans les mêmes conditions que le traitement industriel, après dessiccation de la caséine obtenue, on préparera l'un des principaux produits alimentaires connus.

On constate que la caséine sert de véhicule aux germes tuberculeux.

Si l'on fait une dissolution de cette caséine alimentaire dans de l'eau stérilisée, que l'on en fasse absorber à des cobayes sains, on constate, comme le Dr Calmette l'a déjà constaté lors de ses expériences avec du lait stérilisé de provenance tuberculeuse, que les cobayes succombent entre le

37e et le 38e jour. Chez des cobayes auxquels on a fait ingérer des bacilles tuberculeux secs puis, 15 jours après, la solution de caséine alimentaire tuberculeuse, on constate un amaigrissement rapide puis la mort survient vers le 40e ou le 41e jour.

Les bacilles tuberculeux résistent donc aux différentes manipulations qui ont présidé à la préparation de la matière protéique du lait (précipitation par un acide, redissolution par un alcali, nouvelle précipitation, dessiccation, etc.).

Il y a donc lieu de n'employer pour la préparation des produits alimentaires caséinés ou donnés au public comme étant à base d'albuminoïdes du lait, que des caséines provenant de lait exempt de germes tuberculeux.

On ne saurait trop attirer l'attention des hygiénistes sur les différents produits que l'on trouve dans le commerce, désignés sous des noms différents, qui sont destinés aux enfants et qui ont pour base la caséine, aliment riche et précieux mais qui peut être dangereux.

La caséine desséchée à basse température reste le véhicule des bacilles de Koch.

GÉOLOGIE. — *Sur l'extension de l'invasion marine du Sparnacien supérieur aux environs de Paris.* Note de M. **Paul Combes** fils.

La première phase du dépôt de l'Argile plastique, dans la région parisienne proprement dite, s'est effectuée dans l'eau douce.

Le « conglomérat de base », que l'on y rencontre sur une étendue assez considérable, ne renferme, à tous ses niveaux, que des genres dulceaquicoles : *Unio, Physa, Paludina, Trionyx, Crocodilus,* etc. ; ou terrestres : *Gastornis, Coryphodon, Pachyhyæna,* etc.]

La masse d'argile azoïque qui recouvre ce conglomérat semble également s'être déposée sous le même régime.

Jusqu'à ces dernières années, aucune faune n'avait été rencontrée dans les *Sables* dits *d'Auteuil,* séparant l'argile plastique proprement dite des *fausses glaises,* ce qui rendait hypothétiques les conditions dans lesquelles ces sables s'étaient stratifiés, lorsque, au mois de juin 1905, M. L. Cayeux a annoncé, ici même (1), la présence d'une faune saumâtre dans les sables

(1) L. Cayeux, *Existence d'une faune saumâtre dans les sables de l'argile plastique d'Issy (Seine)* (*Comptes rendus,* t. CXL, 26 juin 1905, p. 1728).

de l'argile plastique, à Issy; cette faune se compose de *Cyrena* (*Corbicula*) *cuneiformis* Fér., *Cyrena*, *Potamides* et *Mesalia* sp.

Peu après, j'ai signalé (1) la découverte d'une faunule marine à *Ditrupa* et *Membranipora* Blainv., dans des puits creusés rue des Vignes, n° 23, à Passy, où l'on a atteint ces mêmes sables à l'altitude de 36m.

Enfin, au début de cette année, M. P.-H. Fritel a publié (2) la découverte qu'il a faite des Sables d'Auteuil à Arcueil (Seine), et la présence dans leur masse de galets avellanaires en silex pyromaque et de bois de conifères perforés par *Teredina* cf. *Oweni* Desh., ce dernier fossile accusant, sans nul doute, la présence d'un littoral marin.

Ces trois observations constatent la présence, à l'époque du dépôt des Sables d'Auteuil, d'une mer sparnacienne s'étendant jusqu'au sud de Paris et dont on retrouve soit le littoral, couvert de lagunes, soit des estuaires dans les carrières d'Issy et d'Arcueil.

Une partie des fausses glaises qui surmontent les Sables d'Auteuil s'est déposée dans la dépression parisienne, alors que continuait à se faire sentir l'influence des eaux marines.

Cependant, cette mer est en régression sur celle qui l'a précédée; en effet, le point le plus méridional où sa présence ait été constatée est Auteuil, où les lignites supérieurs m'ont fourni des Cyrènes (rue Mozart).

Le sondage de Fouilleuse (3), près du Mont-Valérien, a rencontré, à la partie supérieure de l'argile plastique, une couche ligniteuse, à faune fluvio-marine, qui existe, avec les mêmes caractères, à Conflans-Sainte-Honorine.

Enfin, vers Port-Marly et Saint-Germain, les fausses glaises renferment les fossiles fluvio-marins, caractéristiques des Lignites du Soissonnais. Hébert, après Brongniart, les a étudiées dans les fondations du viaduc, au Val-Saint-Léger. Voici la liste, incomplète, des espèces constituant cette faunule: *Lepidotus Maximiliani* Agass., comm., *Cerithium* (*Potamides*) *funatum* Mant., c., *Melania* (*Melanatria*) *inquinata* Defr., rare, *Melanopsis bucci-*

(1) Paul Combes fils, *Découverte dans les sables d'Auteuil d'une faunule marine* (*Bull. Soc. géol. de Fr.*, 4e série, t. V, 1905, p. 745).

(2) P.-H. Fritel, *Sur la présence des « Fausses glaises » dans la banlieue sud-est de Paris* (*Bull. du Muséum d'Hist. nat.*, n° 1, janvier 1906, p. 69-71. Voir aussi : *Ibid., Le Naturaliste*, 1er avril 1906, n° 458, p. 77-78, 2 fig.).

(3) G.-F. Dollfus et G. Ramond, *Le chemin de fer des Moulineaux* (*Bull. de la Soc. d'Études scient. de Paris*, 1889, p. 71 à 81).

noidea Fér., r., *Paludina* sp. frag., r., *Cyrena* (*Corbicula*) *cuneiformis* Fér., r., *C.* (*C.*) *antiqua* Fér., r., *Cyrena* (*Tellinocyclas*) *tellinella* Desh., r., *Corbula* (*Agina*) *Arnouldi* Nyst., c., *Ostrea sparnacensis* Defr., r. *O. bellovacensis* Lk., c. (1).

L'importance qui s'attache à la connaissance de l'extension et de la faune des eaux marines du Sparnacien supérieur est d'autant plus considérable que l'individualisation de cet étage a été contestée; c'est ainsi que M. Leriche avait proposé de réunir le Sparnacien au Thanétien pour en faire l'étage landénien, en se basant sur l'identité des formes animales fossiles et sur l'absence prétendue d'un épisode marin bien constaté.

Avec M. Dollfus (2), nous n'acceptons pas cette manière de voir que contredisent les faits suivants : 1° Etablissement d'un régime continental entre le Thanétien et le Sparnacien à l'époque des conglomérats de Meudon et de Cernay; 2° Extension d'une mer, *avec fossiles spéciaux*, du Soissonnais jusqu'au sud de Paris, aux époques des Sables d'Auteuil et des lignites supérieurs; 3° Faunes d'eau douce *spéciales* de Cuvilly et de Graûves; 4° Différenciation sensible de la flore d'une époque à l'autre.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence du Crétacé dans les schistes d'Oran.* Note de MM. **Ficheur** et **Doumergue**, présentée par M. Michel Lévy.

Les schistes du massif d'Oran ont donné lieu à diverses interprétations et ont été successivement attribués, dans l'ensemble ou partiellement, aux terrains primaire, triasique, jurassique, éocrétacique par les différents auteurs (Renou, Pomel, Bleicher, etc.) qui les ont étudiés. Cette série complexe et fortement plissée a été, en dernier lieu, subdivisée par M. L. Gentil qui, dans son important travail sur la Tafna (3) reconnaît des assises se rapportant au primaire (Silurien?), au Lias supérieur, au Callovien (schistes à posidonies) et à l'Oxfordien.

Les recherches poursuivies par l'un de nous, dans les schistes des Plan-

---

(1) G.-F. Dollfus, *Congrès géologique de Berlin*, 1885.

(2) G.-F. Dollfus, *Critique de la classification de l'Eocène inférieur* (Lettre à M. Maurice Leriche) (*Ann. Soc. géol. du Nord*, t. XXXIV, p. 373, séance du 6 décembre 1905).

(3) L. Gentil, *Esquisse stratigraphique et pétrographique du bassin de la Tafna*, Alger, 1902.

teurs d'Oran, avaient permis, dès novembre 1898, de réunir une faune d'Ammonites caractérisant l'Oxfordien à *Cardioceras cordatum* (1), et de fixer les caractères lithologiques de cette assise. De nouveaux gisements de cet horizon ont été reconnus depuis en plusieurs autres points (Roseville, Bou-Sfer, etc.) et tout récemment des *posidonies* avec un *perisphinctes* ont été extraits des schistes sur le sentier de la Corniche du port d'Oran (jardin Welsfort). Une donnée nouvelle vient de se préciser, au cours des études poursuivies pour l'établissement de la feuille géologique détaillée d'Oran, par la découverte d'une faune du Crétacique inférieur. Les fossiles recueillis par l'un de nous ont été étudiés à l'École des sciences d'Alger, et les faits constatés ont été contrôlés sur place par des observations communes.

Dans le Djebel-Ahoun, entre Misserghin et Bou-Sfer, sur les flancs du Chabet Dahlia, des schistes calcaires jaunes, feuilletés, veinés de calcite, ont fourni une faune assez abondante d'ammonites pyriteuses, généralement de très petite taille, souvent déformées, parmi lesquelles on reconnaît : *Phylloceras Rouyi* d'Orb., *Phyll. serum* Oppel, *Ph.* cf. *Ernesti* Uhlig, *Lytoceras* cf. *crebisulcatum* Uhl., *Lyt.* cf *quadrisulcatum* d'Orb., *Lyt.* cf. *Jauberti* d'Orb., *Desmoceras* cf. *getulinum* Coq., *Holcodiscus algirus* Sayn, *Holcod.* cf. *Astieriformis* Sayn, *Macroscaphites* cf. *Ficheuri* Sayn, *Leptoceras Cirtæ* Coq., de nombreux fragments d'*Aptychus*, de Belemnites (*Duvalia*) et de petits bivalves pyriteux : *Leda* sp., *Nuculana Ouachensis* Coq., etc.

Cette faune présente des affinités incontestables avec celle du *Barrémien* des Ouled-Ali (environs de l'Oued-Imbert) et celle du Djebel-Ouach. L'état de conservation des échantillons sur des fragments de schistes jaunâtres rappelle absolument les fossiles signalés par Pomel (2) à Arzeu, avec des plaquettes à Orbitolines. Les assises d'Ahoun s'étendent vers l'Ouest jusqu'à l'Oued Taërziza, avec des gisements fossilifères notamment au Chabet-en-Mammar. Les petits bivalves pyriteux (*Leda*, *Nuculana*), ont été recueillis dans des schistes jaunes identiques, près du village d'El-Ançor. Enfin, un autre gisement analogue d'Ammonites et bivalves pyriteux vient d'être reconnu par l'un de nous au pied du versant nord du Djebel Kahar (extrémité sud-ouest du massif d'Arzeu).

Presque partout, les assises précédentes surmontent une puissante série de schistes argileux et quartzites, en bancs parfois épais, qui s'étendent, avec des interruptions, sur les deux versants du Murdjadjo, et présentent leur plus grand développement à l'ouest du Djebel-Ahoun jusqu'à la limite de la feuille d'Oran. Nous n'éprouvons aucune hésitation, malgré l'absence de fossiles, à attribuer au *Néocomien* (s. l.) ces assises qui rappellent entièrement les schistes et quartzites infracrétaciques du massif

---

(1) L. Gentil, *Esquisse stratigraphique et pétrographique du bassin de la Tafna*, Alger, 1902.

(2) A. Pomel, *Description stratigraphique de l'Algérie*, 1889.

d'Arzeu, et ceux de même âge du massif de Blida. Elles se trouvent comprises entre l'Oxfordien fossilifère et les schistes barrêmiens indiqués ci-dessus.

La région d'Ahoun a permis également de découvrir une nouvelle zone fossilifère au-dessus de l'Oxfordien. A la tête du Chabet-el-Morarba, un petit banc de calcaire rognonneux se montre pétri de moules calcaires d'Ammonites, généralement déformées, parmi lesquelles dominent les *Perisphinctes*. Nous avons pu reconnaître *Perisphinctes* cf. *Lucingensis, Phylloceras mediterraneum, Haploceras* cf. *Erato, Simoceras* sp., *Oppelia* sp. *Neumayria* sp.? Bien que très indéterminée, cette faune offre des rapprochements avec celle des couches de Birmensdorf, et de l'*Argovien* de Trept. C'est un nouvel horizon jusqu'ici inconnu dans le littoral algérien.

De la comparaison des facies, ainsi que de l'étude tectonique du chaînon de Santa-Cruz et du Santon de Mers-el-Kébir, nous sommes amenés à conclure que les schistes et quartzites qui forment la majeure partie de la *falaise* du *Port-d'Oran* appartiennent au *Néocomien*. On les voit en effet, en dessous de la chapelle de Santa-Cruz, pincés dans un synclinal callovien, synclinal qui se dédouble et s'élargit vers l'Est, avec abaissement rapide de l'axe de manière à présenter une grande épaisseur de schistes et quartzites dans la falaise artificielle.

Cette chaîne, indépendamment de la couverture miocène discordante, se présente comme constituée par une série de dômes ou de plis aigus de dolomies liasiques, ou même de calcaires jaunes ou calcschistes du Lias moyen et supérieur, plis déversés au Sud sur une série schisteuse étirée pouvant comprendre le Lias supérieur, le Callovien, l'Oxfordien, le Néocomien et le Barrêmien.

Le Djebel Santon de Mers-el-Kébir se présente dans les mêmes conditions tectoniques; un noyau dolomitique surtout développé à l'Ouest, déversé sur des zones étirées de Lias supérieur, de Callovien et de Néocomien, et passant au Nord, sous le Lias supérieur et le Néocomien, qui est à son tour recouvert par une écaille de dolomies et calcaires liasiques, en falaise démantelée sur le rivage.

L'analogie de structure du massif d'Oran avec le massif d'Arzeu se précise par le déversement des plis jurassiques sur le Néocomien, ainsi que l'un de nous avait été conduit à l'admettre dès 1898 [1].

Le facies schisteux du Crétacique inférieur se maintient ainsi d'une façon remarquable dans les chaînes fortement plissées du littoral de l'Algérie : dans le massif de Blida, la chaîne des Beni-Menacer, et dans l'est

(1) Ficheur, *Note sur la constitution géologique du massif d'Arzeu* (*A. F. A. S.*, 1898).

d'Alger, où nous l'avons reconnu dans la chaîne des Babors (massif de Kerrata). Nous reprenons également à ce sujet une opinion émise par nous en 1892, sur l'attribution au Néocomien d'une assise de schistes et quartzites qui avoisine le Djebel Sfyan dans les Trara.

Ainsi se vérifie de plus en plus la règle constante qui préside à la répartition des facies des différents étages crétaciques en Algérie suivant des zones sensiblement parallèles au littoral.

GÉOLOGIE. — *Sur les argiles yprésiennes de l'Aisne et les conditions climatériques à l'époque lutétienne.* Note de M. **Paul Fritel**, présentée par M. de Lapparent.

Les argiles qui se montrent, dans la partie méridionale du département de l'Aisne, au sommet des sables yprésiens et qui atteignent dans cette région une épaisseur de plusieurs mètres, peuvent être placées exactement sur le niveau des grès de Belleu.

D'après mes observations, ces argiles s'amincissent vers le sud, jusqu'à n'avoir plus que quelques décimètres à Croüy-sur-Ourcq, où l'on peut voir leur contact : d'une part avec les sables yprésiens, de l'autre avec le calcaire grossier ; et, des renseignements verbaux qu'a bien voulu me donner M. Thomas, il appert que ce contact avec les sables sous-jacents s'observe même à quelques centaines de mètres au sud-est de Troësnes.

Les empreintes végétales que l'on recueille dans ces argiles, et à l'étude desquelles je me livre en ce moment, sont, pour la plupart, absolument identiques à celles qui se rencontrent dans les grès de Belleu, mais, alors que celles-ci sont d'une conservation rudimentaire, celles de l'argile de Troësnes, au contraire, ne laissent rien à désirer sous ce rapport. Cette circonstance permet de préciser les caractères de cette flore mieux que ne l'a fait Watelet.

Les espèces du gisement de Troësnes sont au nombre d'une vingtaine environ. Parmi celles qui se rencontrent également dans les grès de Belleu, je citerai : le *Cinnamomum Larteti* Wat. qui paraît très répandu et se montre ici, comme à Belleu d'ailleurs, assez polymorphe.

Le *Cinnamomum sezannense* de Sap., représenté par une forme très voisine de celle que Watelet avait nommée *Daphnogene pedunculata* et que de Saporta et Marion rapportèrent postérieurement à l'espèce de Sézanne.

Le *Daphnogene elegans* Wat., que je crois reconnaître dans la base d'une feuille, qui me laisse cependant des doutes.

Plusieurs belles empreintes que l'on doit identifier aux formes citées par Watelet sous les noms de *Persea Brongniarti* et *P. belenensis*.

Le grand *Ficus Deshayesi* Wat., très caractéristique de Belleu, est également représenté à Troësnes.

J'ajouterai que la présence des Légumineuses, très communes à Belleu, est révélée dans les argiles par la découverte de folioles d'une admirable conservation.

En dehors de ces espèces, communes aux deux gisements, il en est qui me paraissent particulières aux argiles de Troësnes et dont je n'ai pu trouver les analogues dans aucune des flores paléocènes de nos régions, décrites jusqu'à ce jour.

Enfin dans un troisième groupe viennent se placer quelques formes très voisines d'espèces signalées dans des gisements ou plus anciens ou plus récents.

En résumé, par leur position stratigraphique, comme par la composition de leur flore, ces argiles de Troësnes me paraissent devoir être considérées comme un prolongement latéral du grès de Belleu et semblent démontrer la persistance, jusqu'à l'Yprésien supérieur, du régime lagunaire qui prévaut, dans le Nord de la France, à l'époque sparnacienne.

L'ampleur du feuillage des espèces qui constituent cette flore indique certainement un climat chaud et humide, ce qui la différencie essentiellement de celle du calcaire grossier supérieur (*banc vert*), qui lui succède dans le temps, et dont j'ai constaté la présence dans la même localité.

Les formes rabougries et coriaces de la flore lutétienne attestent la sécheresse du climat à cette époque, comme l'avait déjà constaté de Saporta.

Enfin par l'étude de ces différents matériaux on est amené à conclure que, durant le laps de temps pendant lequel la mer du calcaire grossier déposait ses sédiments, des changements sont survenus dans la géographie et partant dans les conditions climatériques, assez importants pour modifier complètement, en un point donné de la région parisienne, les caractères de la végétation.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les trajectoires des corpuscules électriques dans l'espace sous l'influence du magnétisme terrestre, avec application aux aurores boréales et aux perturbations magnétiques*. Note de M. **Carl Störmer**, présentée par M. H. Poincaré.

Comme on le sait, d'après M. Kr. Birkeland, les aurores boréales sont dues à des rayons cathodiques ou analogues émanés du Soleil et aspirés vers les pôles magnétiques de la terre. Pour vérifier cette hypothèse, il a

fait quelques expériences remarquables en exposant une petite *terrella* magnétique à un faisceau de rayons cathodiques.

Si l'on considère les rayons cathodiques comme formés de corpuscules chargés d'électricité et se mouvant avec des vitesses énormes, on est conduit au problème fondamental de trouver les trajectoires de ces corpuscules dans l'espace sous l'influence du magnétisme terrestre, problème qui peut être traité par l'Analyse mathématique. Les résultats obtenus intéresseront non seulement la théorie des aurores boréales, mais aussi celle des perturbations magnétiques, en supposant celles-ci dues à des courants de corpuscules électriques en dehors de la terre.

Dans un Mémoire publié en 1904 j'ai donné les premiers résultats de l'application de l'Analyse mathématique à ce problème, résultats qui semblent vérifier l'hypothèse de M. Birkeland. Les recherches ont été continuées depuis; en voici un court résumé :

Rappelons d'abord les équations différentielles des trajectoires des rayons cathodiques dans un champ magnétique; en prenant l'arc s de la trajectoire comme variable indépendante, ces équations différentielles seront, en coordonnées cartésiennes,

$$\text{(I)} \qquad \pm a \frac{d^2 x}{ds^2} = \mathrm{Z}\frac{dy}{ds} - \mathrm{Y}\frac{dz}{ds},$$

avec deux autres équations qu'on en peut déduire par symétrie.

Ici X, Y et Z sont les composantes de la force magnétique au point (x, y, z) et a est une constante dépendant de la nature du corpuscule et de sa charge. Enfin, si la charge est négative, il faut choisir le signe $+$; si elle est positive, le signe $-$.

Quant au champ magnétique de la terre en dehors de celle-ci, X, Y et Z sont les dérivées partielles d'un potentiel newtonien qui peut être développé en série convergente; en particulier pour des distances de la terre plus grandes que 1 million de kilomètres par exemple, le champ magnétique peut être considéré, avec une grande approximation, comme étant dû à un aimant élémentaire ayant pour moment environ $8,52.10^{25}$ unités magnétiques, placé au centre de la Terre avec son axe le long de l'axe magnétique de celle-ci.

On est donc conduit, comme première approximation, à traiter le problème en supposant le champ magnétique comme dû à un aimant élémentaire. Dans ces conditions le système (I) donne

$$\text{(II)} \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{d^2 x}{ds^2} &= \frac{c^2}{r^5}\left[3yz\frac{dz}{ds} - (3z^2 - r^2)\frac{dy}{ds}\right], \\ \frac{d^2 y}{ds^2} &= \frac{c^2}{r^5}\left[(3z^2 - r^2)\frac{dx}{ds} - 3xz\frac{dz}{ds}\right], \\ \frac{d^2 z}{ds^2} &= \frac{c^2}{r^5}\left[3xz\frac{dy}{ds} - 3yz\frac{dx}{ds}\right], \end{aligned} \right.$$

c est une constante.

On peut, par un choix convenable des unités, supposer $c=1$.

Considérons donc le cas où $c=1$. En introduisant au lieu de x et de y les coordonnées semi-polaires R et φ, on trouve

$$(\text{III})\quad \left\{\begin{aligned} &R^2\frac{d\varphi}{ds}=2\gamma+\frac{R^2}{r^3},\\ &\frac{d^2R}{ds^2}=R\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2+\frac{r^2-3z^2}{r^5}R\frac{d\varphi}{ds},\\ &\frac{d^2z}{ds^2}=\frac{3z}{r^5}R^2\frac{d\varphi}{ds},\end{aligned}\right.$$

où γ est une constante d'intégration.

En éliminant $\frac{d\varphi}{ds}$ et en remarquant que $ds^2=dR^2+dz^2+R^2\,d\varphi^2$, on obtient

$$(\text{IV})\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{d^2R}{ds^2}=\frac{1}{2}\frac{\partial Q}{\partial R},\qquad \frac{d^2z}{ds^2}=\frac{1}{2}\frac{\partial Q}{\partial Z},\\ &\left(\frac{dR}{ds}\right)^2+\left(\frac{dz}{ds}\right)^2=Q,\end{aligned}\right.$$

où l'on a posé

$$Q=1-\left[\frac{2\gamma}{R}+\frac{R}{(R^2+z^2)^{\frac{3}{2}}}\right]^2.$$

Or, en prenant ici pour un moment s comme étant le temps et R et z les coordonnées cartésiennes d'un point matériel p de masse 1 dans un plan, le système (IV) représente les équations de mouvement de p sous l'influence d'une force dérivant de la fonction de force $\frac{1}{2}Q$. Tous les résultats connus relatifs à un tel système peuvent donc être appliqués au système (IV) ce qui donne des résultats correspondants sur les trajectoires dans l'espace. Par exemple, la condition $0 \lesseqgtr Q \lesseqgtr 1$ définit, pour chaque valeur de γ, les parties de l'espace qui ne peuvent contenir de trajectoires.

Quant à l'intégration du système (IV) elle se réduit à l'intégration d'une équation différentielle du second ordre, de même forme que l'équation des lignes géodésiques d'une surface, suivie d'une quadrature. Une nouvelle quadrature donne l'angle φ, ce qui détermine la trajectoire dans l'espace.

Cependant, je n'ai pas réussi à intégrer l'équation du second ordre mentionnée en dernier lieu : pour les applications physiques cela n'est même pas nécessaire; en effet, les méthodes d'intégration numérique suffisent pour faire connaître les trajectoires avec assez d'approximation pour en tirer des conclusions importantes.

Pour les applications aux aurores boréales, un problème fondamental consistait à déterminer toutes les trajectoires venant de l'infini et passant

par l'origine. Par la forme même de la partie de l'espace où $0 \leqq Q \leqq 1$, on voit d'abord que de telles trajectoires ne peuvent exister que pour $-1 < \gamma \leqq 0$. Pour $\gamma = 0$, on a comme solution évidente l'axe des z. Pour les autres valeurs de γ, les intégrations numériques ont conduit au théorème suivant :

Pour chaque valeur négative de γ, il existe deux courbes intégrales et deux seulement, du système (IV) *passant par l'origine.*

En posant $R = r\cos\psi$, $z = r\sin\psi$, ces deux courbes seront représentées aux environs de l'origine par le développement asymptotique

$$r = \frac{1}{\alpha^2}\cos^2\psi + \frac{3}{8\alpha^{10}}\left(\cos^{10}\psi + \cos^{12}\psi + \frac{15}{16}\cos^{14}\psi + \frac{27}{32}\cos^{16}\psi + \ldots\right)$$

où $\alpha^2 = -2\gamma$. La partie correspondante de la trajectoire dans l'espace s'obtient en y associant cet autre développement asymptotique

$$\pm(\varphi - \varphi_0) = \frac{3}{16}r^2 + \frac{9\alpha^2}{64}r^3 + \frac{453\alpha^4}{4096}r^4 + \frac{3651\alpha^6}{40960}r^5 + \ldots$$

où φ_0 est une constante d'intégration. Il faut choisir le signe + ou le signe — selon que le corpuscule s'approche ou s'éloigne de l'origine.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur deux plans en relief du Paringu et de Soarbele (Karpates méridionales) exécutés d'après des levés topographiques inédits.* Note de M. E. de Martonne, présentée par M. de Lapparent.

J'ai signalé en 1899 l'intérêt du massif du Paringu au point de vue de la morphologie glaciaire et annoncé l'intention d'en exécuter un plan en relief (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 894). Des difficultés d'ordre matériel ne m'ont permis de réaliser ce projet que tout récemment. La photographie présentée à l'Académie reproduit à l'échelle de $\frac{1}{75000}$ environ le relief au $\frac{1}{25000}$.

La partie la plus élevée du massif du Paringu est seule représentée. Le point le plus bas est à 1050^m (gorge du Jietu), le plus élevé à 2529^m (V. Mândra). Les hauteurs ne sont pas exagérées.

Le modèle en gradin a été exécuté par M. Perron, de Genève, par le même procédé que son relief de la Suisse au $\frac{1}{100000}$, d'après ma Carte manuscrite au $\frac{1}{25000}$. Cette Carte, où les courbes de niveau sont tracées de 10^m en 10^m, est, pour la partie située en territoire austro-hongrois, la reproduction des minutes au $\frac{1}{25000}$ de la Carte autrichienne, revues et complétées comme il était nécessaire pour les cirques. La plus grande partie de la Carte ($\frac{4}{5}$ environ) est un travail original. Les cirques de Gâuri,

Gâlcescu et Jesul ont été levés au $\frac{1}{10000}$ à la planchette, avec la règle à éclimètre du colonel Goulier. Le reste du massif a fait l'objet d'une triangulation graphique exécutée au moyen de tours d'horizon, avec la règle à éclimètre. Chaque cirque a été levé à la boussole alidade et un grand nombre d'altitudes ont été déterminées barométriquement.

Le rapprochement des courbes (représentées par une épaisseur de $0^{mm},4$) laissait peu de champ à l'art dans le modelé du type à gradins. Il a cependant été soumis à plusieurs revisions minutieuses. J'ai repris moi-même la plupart des détails caractéristiques. De nombreuses photographies et dessins ont été utilisés.

Le relief du Paringu permet de reconnaître tous les caractères essentiels de la morphologie des hauts sommets des Karpates méridionales.

Le grand développement des cirques glaciaires frappe au premier coup d'œil. Ils entaillent de tous côtés le bloc montagneux aux formes lourdes. On lit aisément sur la topographie l'extension des anciens glaciers, beaucoup plus développés sur le versant Nord que sur le versant Sud. Ce contraste n'est pas dû seulement à l'exposition, mais à la pente générale, moins raide sur le versant Nord, où les surfaces supérieures à 1900^m sont beaucoup plus étendues que sur le versant Sud.

Un contraste plus curieux est celui entre les vallées exposées à l'Ouest et à l'Est. Celles-ci ont été occupées par des glaciers importants, particulièrement dans la partie orientale du massif où l'altitude moyenne est plus élevée qu'on ne serait tenté de le croire, aucun point ne dépassant 2200^m.

Le développement plus ou moins grand des cirques détermine les caractères de la topographie. Le versant Nord est découpé par eux en crêtes de caractère alpin, tandis que le versant Sud garde les formes lourdes préglaciaires.

J'ai indiqué l'origine de ces formes de hauts sommets karpatiques [*Sur la plate-forme des hauts sommets des Alpes de Transylvanie* (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1440-1442)]. On doit y voir la trace d'une surface très voisine de l'état de pénéplaine, dont le déplacement par rapport au niveau de base date du Tertiaire. Le relief du Paringu permet de vérifier l'exactitude des faits avancés.

On ne peut manquer d'être frappé par l'uniformité des points culminants dans toute la partie orientale. C'est dans un véritable plateau que sont découpés les cirques. La profondeur des vallées, l'énergie de l'érosion qui s'y exerce sont d'autre part en désaccord si manifeste avec cette topographie sénile des hauteurs qu'il nous paraît impossible d'échapper à la conclusion que le modelé des sommets et celui des pentes inférieures ne sont pas du même âge. La période glaciaire est venue s'emparer des hautes Karpates en

pleine période de rajeunissement. Elle a singulièrement accéléré la dégradation des sommets, mais sans cependant effacer entièrement leur caractère original de plate-forme ondulée.

Telles sont les principales constatations auxquelles donne lieu l'examen du relief du Paringu. Une étude attentive révélerait une foule de détails que nous ne pouvons que signaler ici : roches moutonnées, lacs glaciaires, lacs d'éboulis, erratique de névé, gorges postglaciaires, captures accomplies ou imminentes. Les moraines ne sont pas bien conservées. C'est ce qui nous a déterminé à exécuter le relief de *Soarbele*, dont une photographie est soumise en même temps à l'Académie.

Soarbele est une vallée glaciaire située sur la frontière, en territoire roumain près des sources de la Cerna et du Jiu. J'y ai découvert en 1900 les plus belles moraines de toute la région karpatique méridionale (voir *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1900, p. 360-363). En 1903 j'en ai fait le levé topographique au dix-millième à la planchette et avec la règle à éclimètre. Les courbes étaient de 5^m en 5^m. Le relief a été établi comme celui du Paringu.

On distingue au premier coup d'œil le cirque originaire du glacier, la vallée en U où il s'est avancé, la gorge d'érosion en V qui lui fait suite, et trois séries de moraines. La moraine externe descendant à 1400^m est la plus ancienne, la plus considérable, mais aussi la moins bien conservée. L'érosion y a déjà creusé deux sillons. La série moyenne présente une topographie chaotique des plus frappantes. La dernière moraine a gardé la forme du fer à cheval classique.

Les reliefs du Paringu et de Soarbele peuvent être considérés non seulement comme des démonstrations scientifiques mais comme des moyens d'enseignement. Ils permettent de faire saisir aux élèves les contrastes entre la topographie glaciaire et la topographie d'érosion subaérienne; l'influence de l'exposition et du relief sur le développement des glaciers locaux; le rôle joué par les cirques dans le développement des formes de haute montagne; les caractères d'une pénéplaine soulevée; enfin les formes diverses des moraines stadiaires. C'est à ce titre qu'ils ont été distribués à 25 musées et Instituts d'Universités en France, Belgique, Suisse, Allemagne, Autriche-Hongrie, Roumanie et États-Unis.

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

G. D.

ERRATA.

(Séance du 21 mai 1906.)

Note de M. *Seguin*, Sur l'identité d'*Hemypigus tuberculosus* et d'*Hemicidaris crenularis* :

Page 1167, la position des figures doit être la suivante :

Fig 1.

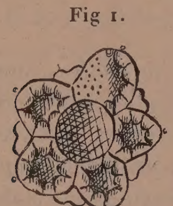


Fig. 2.

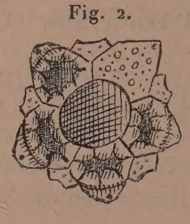
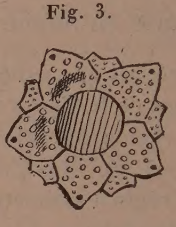


Fig. 3.



(Séance du 11 juin 1906.)

Note de M. *de Forcrand*, Sur l'orthographe du mot cæsium :

Page 1318, ligne 8 en remontant, *au lieu de* du cæsium, *lisez* de cæsium.
Page 1319, ligne 4, *au lieu de* gros bleu, *lisez* gris bleu.
Même page, lignes 7 et 9, *au lieu de* monuments, *lisez* manuscrits.
Même page, ligne 8, *au lieu de* sont cætia, *lisez* ont cætia.
Même page, ligne 13, *au lieu de* lecture, *lisez* latin.

(Séance du 18 juin 1906.)

Note de M. *Berthelot*, Recherches sur la synthèse directe de l'acide azotique, etc. :

Page 1370, ligne 20, *au lieu de* $12^{cm^3},6$ d'oxygène, empruntés, etc., *lisez :* 9^{cm^3} d'oxygène, soit en tout $12^{cm^3},6$ de gaz, empruntés, etc.

Note de M. *Armand Gautier*, Action de l'oxyde de carbone, au rouge, sur la vapeur d'eau et de l'hydrogène sur l'acide carbonique. Application de ces réactions à l'analyse des phénomènes volcaniques :

Page 1385, ligne 14 en remontant, équation (C), *lisez*

$$3CO^2 + 3H^2 = CO + H^2O + 2H^2 + 2CO^2.$$

FIN DU TOME CENT QUARANTE-DEUXIÈME.